

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-332933  
 (43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
 C08L101/12  
 C09K 19/38  
 G02F 1/1335

(21)Application number : 09-142476

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : YODA EIJI  
 MATSUMOTO TAKUYA  
 TOYOOKA TAKEHIRO  
 KAMINADE TADAHIRO

## (54) OPTICAL ANISOTROPIC ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain display characteristics which can not be conventionally obtd., especially to improve visual characteristics in all directions of visual angles by combining a specified optically anisotropic film and a layer showing negative anisotropy.

SOLUTION: This element consists of an optically anisotropic film in which a nematic hybrid orientation state is fixed and at least one layer showing negative anisotropy. The nematic hybrid orientation in the optically anisotropic film means that the liquid crystal polymers which substantially constitute the film and show optically positive uniaxial properties are oriented in a nematic state and that the angle between the director of the liquid crystal polymers and the film plane differs between on the upper face and the lower face of the film. The layer showing negative anisotropy satisfies the relation of  $n_z < n_y \leq n_x$  and  $(1/n_z^2 - 1/n_y^2) > (1/n_y^2 - 1/n_x^2)$ , wherein  $n_x$  and  $n_y$  are the primary refractive index in the plane direction and  $n_z$  is the primary refractive index in the thickness direction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Searching PAJ

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-332933

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
 G 0 2 B 5/30  
 C 0 8 L 101/12  
 C 0 9 K 19/38  
 G 0 2 F 1/1335

識別記号  
 5 1 0

P 1  
 G 0 2 B 5/30  
 C 0 8 L 101/12  
 C 0 9 K 19/38  
 G 0 2 F 1/1335

5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平9-142476

(22) 出願日 平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000004444

日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 依田 英二

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 松本 卓也

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 豊岡 武裕

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

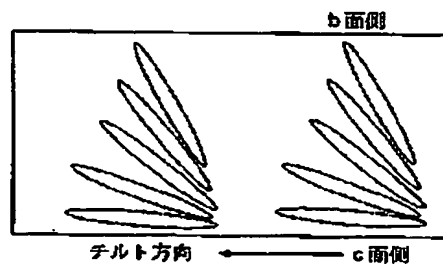
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学異方素子

(57) 【要約】

【課題】 正面コントラスト、視角特性などの表示特性を改良した光学異方素子を提供する。

【解決手段】 光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から形成されており、この液晶性高分子が液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向構造を固定化せしめた光学異方性フィルム(A)と、少なくとも1層の負の異方性を示す層(B)とによって光学異方素子を構成する。



(2)

特開平10-332933

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から実質的に形成され、該液晶性高分子が液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向構造を固定化せしめた光学異方性フィルム(A)、および少なくとも1層の負の異方性を示す層(B)とから構成されることを特徴とする光学異方素子。

【請求項2】 光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子が、少なくとも1層の一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端もしくは両末端に有する液晶性高分子化合物または液晶性高分子組成物を少なくとも含有することを特徴とする請求項1記載の光学異方素子。

【請求項3】 電極を備えた一对の透明基板とネマチック液晶とからなる駆動用液晶セルと、該液晶セルの上下に配置された上側偏光板、下側偏光板を少なくとも備えたツイステッドネマチック型の液晶表示装置であって、該液晶セルと上側もしくは下側偏光板のうちどちらか一方の間、または該液晶セルと上側および下側偏光板のそれぞれの間に、請求項1または2記載の光学異方素子を少なくとも1枚配置したことを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正面コントラスト、視角特性などの表示特性を著しく改良する光学異方素子および該光学異方素子を配置したツイステッドネマチック型液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 TFT素子あるいはMIM素子などを用いたアクティブ駆動のツイステッドネマチック型液晶表示装置（以下TN-LCDと略称する）は、薄型、軽量、低消費電力というLCDの本来的の特長に加えて、正面から見た場合CRTに匹敵する画質を有する。そのためノートパソコン、携帯用テレビ、携帯用情報端末などの表示装置として広く普及している。しかしながら、従来のTN-LCDにおいては、液晶分子の持つ屈折率異方性のため斜めから見たときに表示色に変化するあるいは表示コントラストが低下するという視野角の問題が本質的に避けられず、その改良が強く望まれており、改良のための様々な試みがなされている。例えば一つの画素を分割してそれぞれの画素への印加電圧を一定の比で変える方法（ハーフトーングレースケール法）、一つの画素を分割してそれぞれの画素での液晶分子の立ち上がり方向を変える方法（ドメイン分割法）、液晶に横電界をかける方法（IPS法）、垂直配向させた液晶を駆動する方法（VA液晶法）、あるいはベンド配向セルと光学補償板を組み合わせる方法（OCB法）などが提案され、開発・試作されている。

【0003】しかしながらこれらの方法は一定の効果はあるものの、部材、例えば配向膜、電極、低分子液晶や

2

制御する低分子液晶の配向などを従来のものから変えなければならない。そのためにこれらの製造技術確立および製造設備の新設が必要となり、結果として製造の困難さとコスト高を招いている。

【0004】一方TN-LCD自体の構造は一切変えず、従来のTN-LCDに視野角改良用の部材、例えば補償フィルム、補償板などを配置することで視野角を拡大させる方法がある。この方法はTN-LCD製造設備の改良・増設が不要でコスト的に優れている。

【0005】一般的にノーマリーホワイト（NW）モードのTN-LCDに視野角問題が発生する原因は、電圧を印加した黒表示時の駆動用液晶セル中の低分子液晶の配向状態にある。該配向状態において、低分子液晶はほぼ垂直配向している。また該液晶は、通常光学的に正の一軸性を示すものが使用されている。このようなTN-LCDの視野角を広げるための部材としては、液晶セルの黒表示時の正の一軸性を補償するために、光学的に負の一軸性を示すフィルムを用いる提案がなされている。また駆動用液晶セル中の液晶が、黒表示時においても配向膜界面付近ではセル界面と平行もしくは傾いた配向をしていることに着目し、光学軸が一定の角度傾いた負の一軸性のフィルムを用いて補償する方法も提案されている。

【0006】例えば特開平4-349424、6-250166号公報にはらせん軸が傾いたコレステリックフィルムを用いた光学補償フィルムおよびそれを用いたLCDが提案されている。また特開平5-249547、6-331979号公報には光軸が傾いた負の一軸補償器を用いたLCDが提案されている。

【0007】さらに特開平7-140326号公報においてねじれチルト配向した液晶性高分子フィルムからなるLCD用補償板が提案されており、LCDの視野角拡大に用いられている。

【0008】上記の如く視野角改良用の部材として、種々の補償フィルムが提案されており、広視野角を特徴とするTN-LCDの開発は進展著しい。しかしながら視野角改良用の部材として、正面コントラスト、視角特性などの表示特性を十分満足できるものは未だ開発されていない状況にある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決するものであり、特定の光学異方性フィルムと負の異方性を示す層とを組み合わせることにより、従来にない表示特性、なかでも上下左右全ての方向における視角特性を著しく改良することができる光学異方素子および該光学異方素子を配置した液晶表示装置を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第1は、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から実質的

(3)

特開平10-332933

3

4

に形成され、該液晶性高分子が液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向構造を固定化せしめた光学異方性フィルム(A)。および少なくとも1層の負の異方性を示す層(B)とから構成されることを特徴とする光学異方素子にある。また本発明の第2は、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子が、少なくとも1種の一官能性の構造単位を高分子鎖の片末端もしくは両末端に有する液晶性高分子化合物または液晶性高分子組成物を少なくとも含有することを特徴とする請求項1記載の光学異方素子にある。さらに本発明の第3は、電極を備えた一対の透明基板とネマチック液晶とからなる駆動用液晶セルと、該液晶セルの上下に配置された上側偏光板、下側偏光板を少なくとも備えたツイステッドネマチック型の液晶表示装置であって、該液晶セルと上側もしくは下側偏光板のうちどちらか一方の間、または該液晶セルと上側および下側偏光板のそれぞれの間に、請求項1または2記載の光学異方素子を少なくとも1枚配置したことを特徴とする液晶表示装置にある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明の光学異方素子は、TN-LCDの視角特性を大幅に改良するものである。まず、補償の対象となるTN-LCDについて説明する。TN-LCDは駆動方式で分類すれば、単純マトリクス方式、能動素子を電極として用いるTFT(Thin Film Transistor)電極、MIM(Metal Insulator Metal、あるいはTFD; Thin Film Diode)電極を用いるアクティブマトリクス方式等のように細分化できる。本発明の光学異方素子はいずれの駆動方式に対しても効果を有する。

【0012】尚、公知の技術であるハーフトングレスケール方式(画素分割方式)、ドメイン分割方式は、LCDの視野角拡大を駆動用液晶セル側から行おうという試みで考えられたものである。このような視野角がある程度改善されたLCDに対しても本発明の該光学異方素子は、有効に作用し更なる視野角拡大効果が可能となる。

【0013】本発明の光学異方素子は、ネマチックハイブリッド配向状態を固定化した光学異方性フィルム(A)と、少なくとも一層の負の異方性を示す層(B)とから構成される。まず本発明に用いられる光学異方性フィルム(A)について説明する。

【0014】光学異方性フィルム(A)が有しているネマチックハイブリッド配向とは、フィルム(A)を實質的に形成する光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子がネマチック配向しており、このとき該液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面とのなす角度がフィルム上面と下面とで異なった配向構造を言う。したがって、上面界面近傍と下面界面近傍とで該ダイレクターとフィルム平面との成す角度が異なっていることから、該フィルム

の上面と下面との間では該角度が連続的に変化しているものといえる。

【0015】また本発明の光学異方性フィルム(A)は、液晶性高分子のダイレクターがフィルムの膜厚方向のすべての場所において異なる角度を向いている。したがってフィルム(A)は、フィルムという構造体として見た場合、もはや光軸は存在しない。また光学異方性フィルム(A)は、通常以下の光学パラメーターを有する。

10 【0016】まず、フィルムの法線方向から見た場合の面内の見かけのリターデーション値について説明する。ネマチックハイブリッド配向したフィルムでは、フィルム面内のダイレクターに平行な方向の屈折率(以下 $n_e$ と呼ぶ)と垂直な方向の屈折率(以下 $n_o$ と呼ぶ)が異なっている。 $n_e$ から $n_o$ を引いた値を見かけ上の複屈折率とした場合、見かけ上のリターデーション値は見かけ上の複屈折率と膜厚との積で与えられる。この見かけ上のリターデーション値は、エリブソメトリー等の偏光光学測定により容易に求めることができる。本発明に用いられる光学異方性フィルム(A)の見かけのリターデーション値は、550nmの単色光に対して、通常5~500nm、好ましくは10~300nm、特に好ましくは15~150nmの範囲である。見かけのリターデーション値が5nm未満の時は、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。また500nmより大きい場合は、斜めから見たときに液晶表示に必要な色付きが生じる恐れがある。

30 【0017】次いでダイレクターの角度について説明する。光学異方性フィルム(A)の膜厚方向におけるダイレクターの角度範囲は、フィルム界面近傍の液晶性高分子のダイレクターと該ダイレクターのフィルム平面への投影成分となす鋭角側の角度が、フィルムの上面または下面の一方においては、絶対値として通常60度以上90度以下、好ましくは80度以上90度以下の角度をなし、当該面の反対面においては、絶対値として通常0度以上50度以下、好ましくは0度以上30度以下である。

【0018】次いで平均チルト角について説明する。本発明においては、正の一軸性の液晶性高分子のダイレクターと該ダイレクターのフィルム平面への投影成分となす角度の膜厚方向での平均値を平均チルト角と定義する。平均チルト角は、クリスタルローテーション法を応用して求めることができる。光学異方性フィルム(A)の平均チルト角は、10~60度、好ましくは20~50度の範囲にある。平均チルト角が10度より小さい場合および60度より大きい場合には、十分な視野角拡大効果が得られない恐れがある。

50 【0019】また光学異方性フィルム(A)の膜厚は、上記の各種光学パラメーターに依存するので一概には言えないが、通常0.1~20 $\mu$ m、好ましくは0.2~

(4)

特開平10-332933

5

6

10  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは、3～5  $\mu\text{m}$ 以下の範囲である。膜厚が0.1  $\mu\text{m}$ 未満の時は、十分な偏光効果が得られない恐れがある。また膜厚が20  $\mu\text{m}$ を超えると液晶表示が不必要に色付く恐れがある。

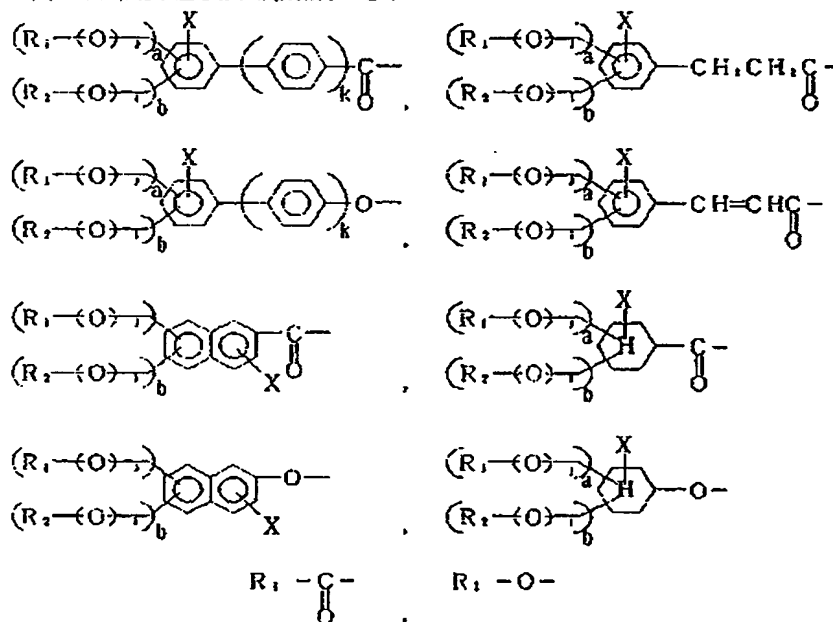
【0020】以上説明したネマチックハイブリッド配向構造、各種光学パラメーター、膜厚を有する光学異方性フィルム(A)は、光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子から実質的に形成される。フィルム(A)を形成する液晶性高分子は、液晶相としてネマチック相を有し、配向基板上において液晶転移点を越える温度では、ネマチックハイブリッド配向を形成し、且つ該配向形態を損なうことなくガラス状態で固定化できるものであることが必須である。該液晶性高分子としては、上記の如き性質を有する液晶性高分子であれば特に制限されない。本発明では該液晶性高分子として、特に高分子鎖の末端または両末端に一官能性の構造単位を有する液晶性高分子が望ましい。一官能性の構造単位とは、炭素数3～20\*

\*の長鎖アルキル基または炭素数2～15の長鎖フルオロアルキル基などを有し、モノアルコール、モノカルボン酸などの官能性部位を一つ有する化合物から誘導される単位を言う。

【0021】上記の如き液晶性高分子に用いられる一官能性の構造単位とは、液晶性高分子である縮合重合体を形成する際に用いる二官能性単量体をもつ官能基に相当する官能基を1個持つ単量体を該重合体の製造時(重合反応中または重合反応後)に共存させて該重合体分子中に組み込まれた構造のことをいい、通常該重合体分子中に存在する該一官能性の構造単位の数は通常1分子あたり1～2個である。該構造単位を一般式で表すと次のようになる。

【0022】

【化1】



【0023】上記一般式において、R1およびR2は同一または異なっていても良い。R1およびR2は、炭素数3～20の長鎖アルキル基または炭素数2～15の長

鎖フルオロアルキル基を表す。具体的には、

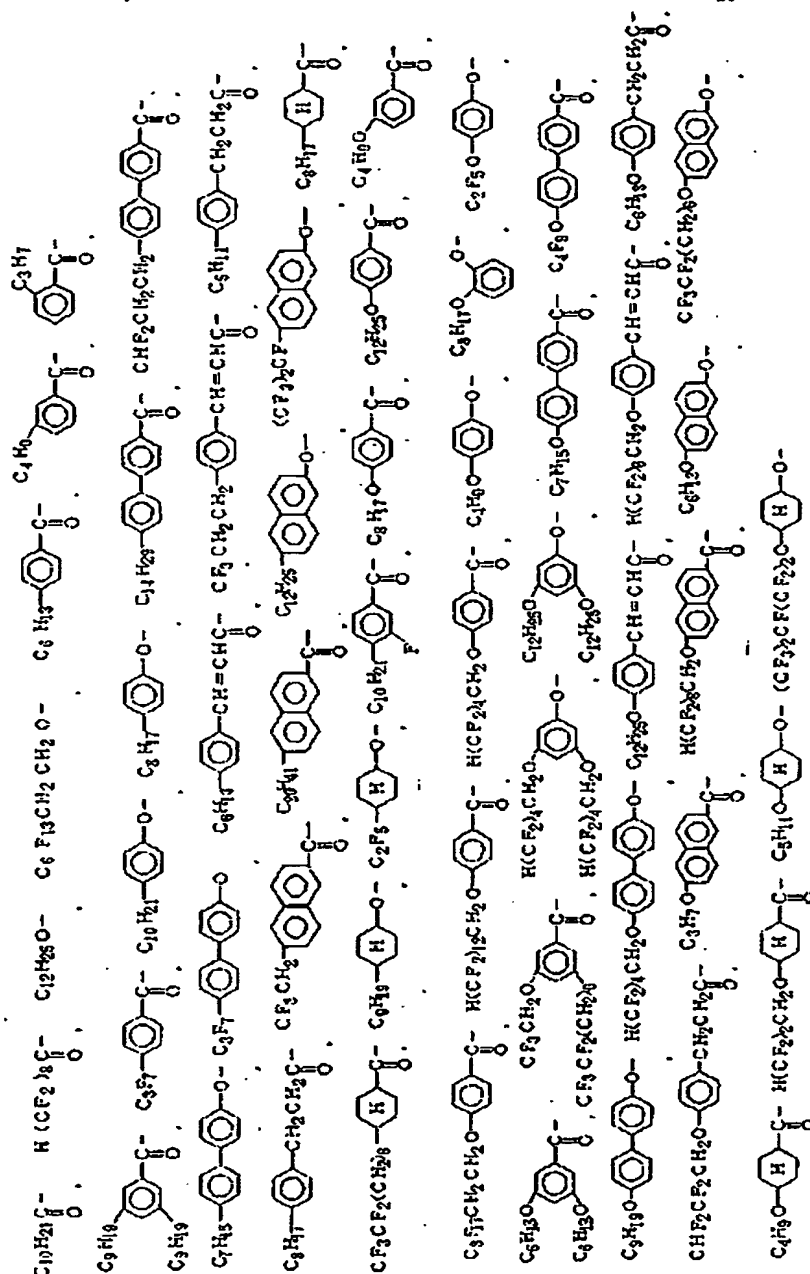
【0024】

【化2】

特開平10-332933

10

(5)



(7)

特開平10-332933

11

含有する液晶性高分子組成物が好ましい例として挙げられる。以下、さらに詳しく説明する。

【0029】まず、ホメオトロピック配向性とは、液晶性高分子のダイレクターが基板平面に略垂直な配向状態をいう。液晶性高分子がホメオトロピック配向性であるか否かの判定は、基板上に液晶性高分子層を形成し、その配向状態を判定することで行う。この判定に用いることのできる基板としては特に限定はないが、例としてはガラス基板（具体的には、ソーダガラス、カリガラス、ホウ珪酸ガラスあるいはクラウンガラス、フリントガラスといった光学ガラスなど）、液晶性高分子の液晶温度において耐熱性のあるプラスチックフィルムまたはシート、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリアリレート、ポリエーテルスルホンなどを挙げることができる。

【0030】上記に例示した基板は、酸、アルコール類、洗剤などで表面を清浄にした後に用いる。さらに上記の該配向性の判定は、シリコン処理、ラビング処理、一軸延伸処理などの表面処理を施していない基板上において行わねばならない。

【0031】本発明に用いられるホメオトロピック配向性を示す液晶性高分子化合物とは、これら適当な表面処理を施していない基板上に液晶性高分子の膜を形成し、該液晶性高分子が液晶状態を示す温度領域において、上\*

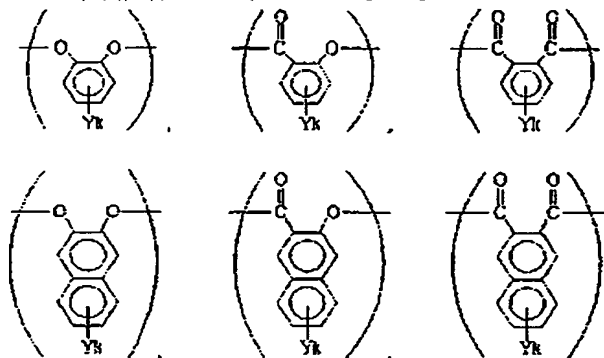
12

\*記の例示した基板の内少なくともどれか1種類の基板上でホメオトロピック配向性を示すものを該液晶性高分子化合物と本発明では定義する。ただし、液晶性高分子化合物によっては液晶-等方相転移点付近の温度で特異的にホメオトロピック配向するものがある。したがって通常、液晶-等方相転移点より15℃以下、好ましくは20℃以下の温度で行うことが望ましい。

【0032】ホメオトロピック配向性を示す液晶性高分子化合物について具体的に説明する。該液晶性高分子化合物としては、上述した一官能性の構造単位を有する例えばポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステルイミド等の主鎖型液晶性高分子が例示として挙げられる。これらの中でも特に合成の容易さ、フィルム化の容易さ、および得られたフィルムの物性の安定性などから液晶性ポリエステルが好ましい。該液晶性ポリエステルの主鎖形成成分として一官能性構造単位以外の構造単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位およびオキシカルボン酸単位などの二官能性構造単位や該単位以外の多官能性の構造単位など特に制限はない。しかしながら本発明では、該主鎖中にオルソ置換芳香族単位を構造単位として有する液晶性ポリエステルがより望ましい。具体的には次に示すようなカテコール単位、サリチル酸単位、フタル酸単位、2,3-ナフタレンジオール単位、2,3-ナフタレンジカルボン酸単位およびこれらのベンゼン環に置換基を有するものなどを挙げることができる。

【0033】

【化4】



【0034】(YはC1、Brなどのハロゲン、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基またはフェニル基を示す。またkは0~2である。)

以下にホメオトロピック配向性を示す液晶性ポリエステル

ルの具体的な構造例を示す。

【0035】

【化5】

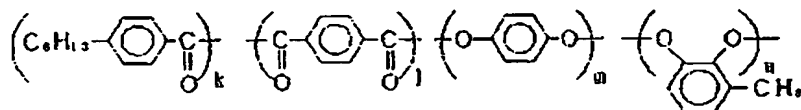


(8)

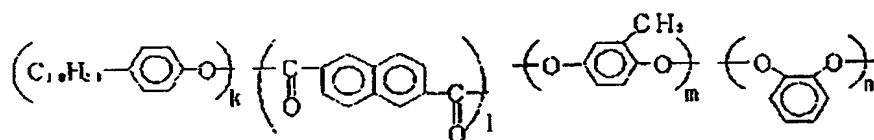
特開平10-332933

13  
〔構造式1〕

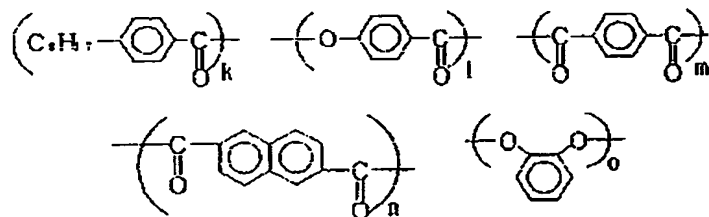
14



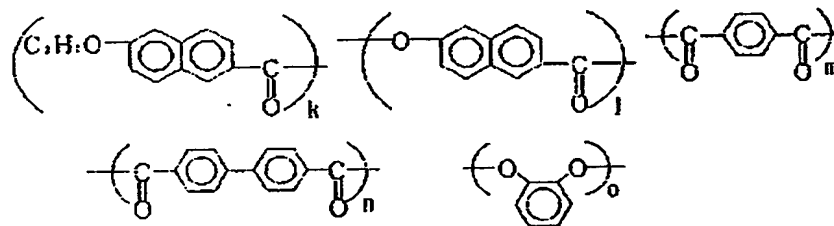
【0036】  $m+n=k/2+1$  \*~5/95  
 $k/l=80/60\sim2/99$ , 好ましくは  $40/80$   $k, l, m, n$  はそれぞれモル組成比を示す。  
 ~10/95 10 【0037】  
 $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは  $95/5$  \* 【化6】  
 〔構造式2〕



【0038】  $l=k/2+m+n$  ※~5/95  
 $k/(m+n)=80/60\sim2/99$ , 好ましくは  $40/80$   $k, l, m, n$  はそれぞれモル組成比を示す。  
 0/80~10/95 20 【0039】  
 $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは  $95/5$  ※ 【化7】  
 〔構造式3〕



【0040】  $o=k/2+m+n$  ★  $l/o=20/10\sim0/10$ , 好ましくは  $15/10$   
 $k/(m+n)=80/60\sim2/99$ , 好ましくは  $40/80$  ~5/10  
 0/80~10/95  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。  
 $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは  $95/5$  【0041】  
 ~5/95 ★ 【化8】  
 〔構造式4〕



【0042】  $o=k/2+m+n$   $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは  $95/5$   
 $k/(m+n)=80/60\sim2/99$ , 好ましくは  $40/80$  ~5/95  
 0/80~10/95 50  $l/o=20/10\sim0/10$ , 好ましくは  $15/10$

(9)

特開平10-332933

15

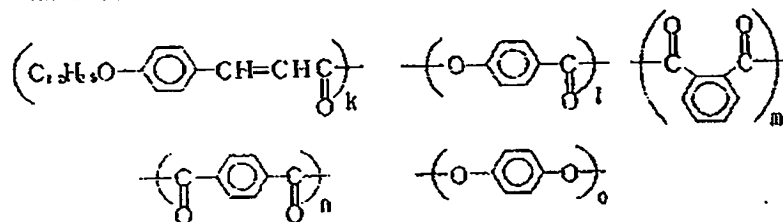
16

~5/10

\* [0043]

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。  
〔構造式5〕

\* [化9]

[0044]  $o = k/2 + m + n$ ※  $1/o = 20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは  $15/10$  $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは  $4$ 

~5/10

 $0/80 \sim 10/95$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

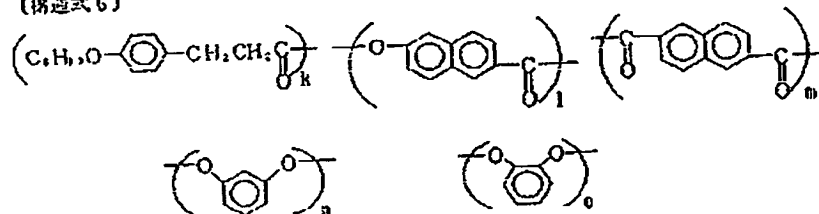
 $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは  $95/5$ 

[0045]

~5/95

※ [化10]

〔構造式6〕

[0046]  $n + o = k/2 + m$ ★  $1/(n+o) = 20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは  $1$  $k/m = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは  $40/80$  $5/10 \sim 5/10$ 

~10/95

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

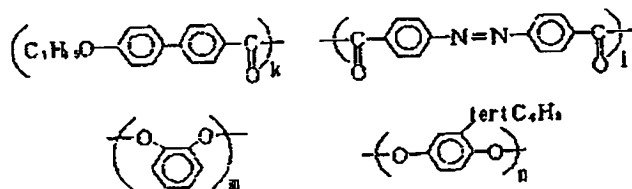
 $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは  $95/5$ 

[0047]

~5/95

★ [化11]

〔構造式7〕

[0048]  $m + n = k/2 + l$ 

~5/95

 $k/l = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは  $40/80$ 

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

~10/95

[0049]

 $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは  $95/5$ 

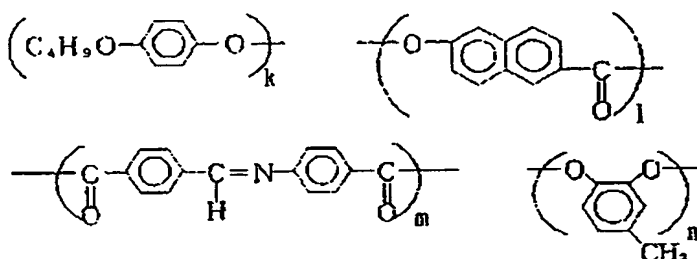
[化12]

(10)

特開平10-332933

17  
(構造式8)

18

【0050】 $m = k/2 + n$ 

\* ~5/10

 $k/n = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは40/80

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

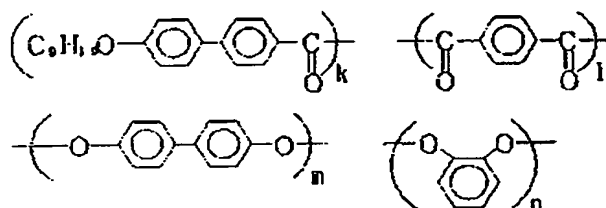
~10/95

【0051】

 $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは15/10\*

【化13】

(構造式9)

【0052】 $l = k/2 + m + n$ 

※ ~5/95

 $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは4

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

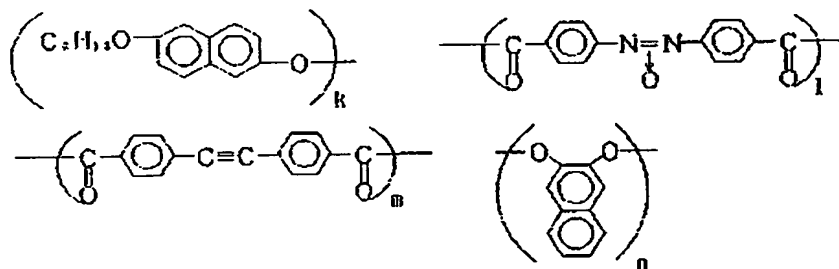
0/80 ~ 10/95

【0053】

 $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5※30

【化14】

(構造式10)

【0054】 $l + m = k/2 + n$ 

~5/95

 $k/n = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは40/80

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

~10/95

【0055】

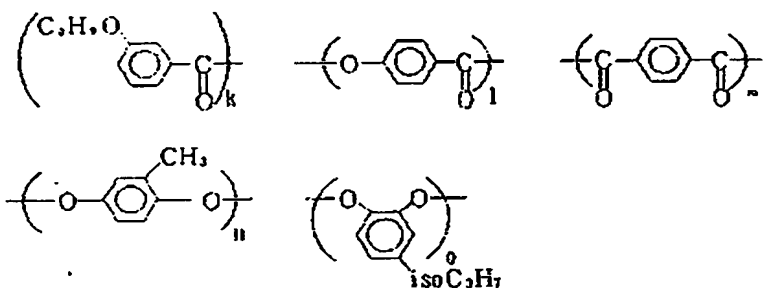
 $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5

【化15】

(11)

特開平10-332933

20

19  
(構造式11)【0056】 $n+o=k/2+m$ \*  $1/(n+o)=20/10\sim0/10$ , 好ましくは1 $k/m=80/60\sim2/99$ , 好ましくは40/805/10 $\sim$ 5/10 $\sim 10/95$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

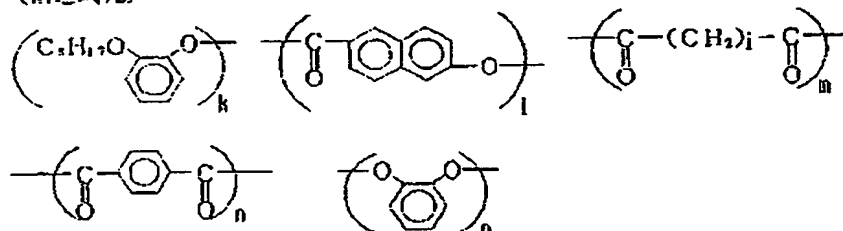
 $n/o=100/0\sim0/100$ , 好ましくは95/5

【0057】

 $\sim 5/95$ 

\* 【化16】

(構造式12)

【0058】 $m+n=k/2+o$ ※  $5/10\sim5/10$  $k/o=80/60\sim2/99$ , 好ましくは40/80iは2 $\sim$ 12の整数を示す。k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。 $\sim 10/95$  $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは95/5

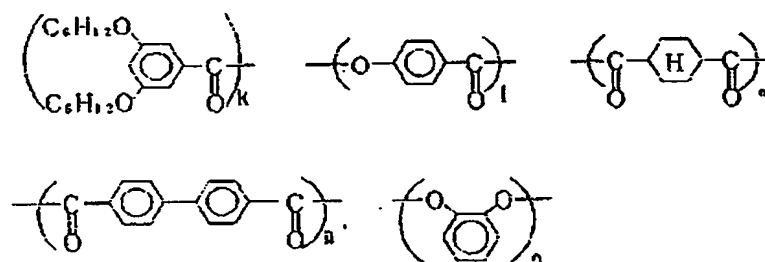
30 【0059】

 $\sim 5/95$ 

【化17】

 $1/(m+n)=20/10\sim0/10$ , 好ましくは1※

(構造式13)

【0060】 $o=k/2+m+n$ 1/o = 20/10 $\sim$ 0/10, 好ましくは15/10 $k/(m+n)=80/60\sim2/99$ , 好ましくは40/80 $\sim$ 10/95 $\sim 5/10$  $m/n=100/0\sim0/100$ , 好ましくは95/5

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

 $\sim 5/95$ 

【0061】

【化18】

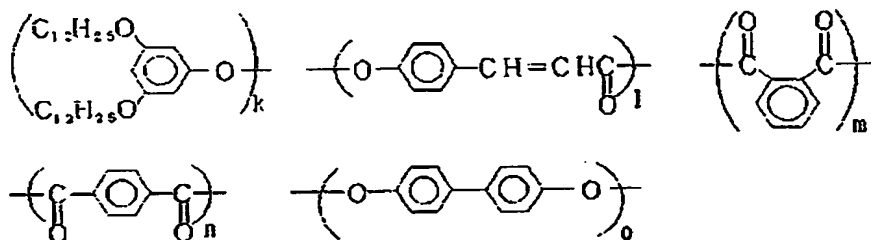
(12)

特開平10-332933

21

22

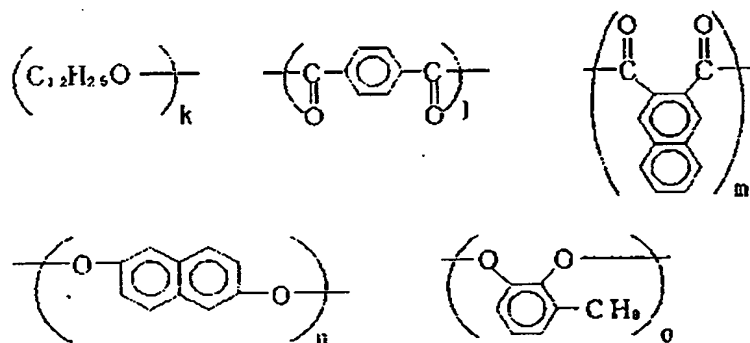
〔構造式14〕

〔0062〕  $m+n=k/2+o$  $k/o=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $40/80$  $\sim 10/95$  $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  $\sim 5/95$ \*  $l/(m+n)=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは  $1$  $5/10 \sim 5/10$  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。

〔0063〕

\* 〔化19〕

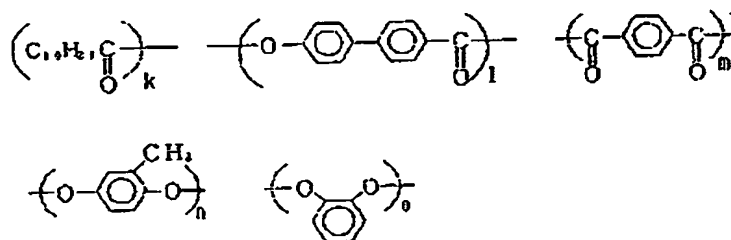
〔構造式15〕

〔0064〕  $l+m=k/2+n+o$  $k/(n+o)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $4$  $0/80 \sim 10/95$  $l/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  $\sim 5/95$ \*  $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  $\sim 5/95$  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。

〔0065〕

\* 〔化20〕

〔構造式16〕

〔0066〕  $n+o=k/2+m$  $k/m=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $40/80$  $\sim 10/95$  $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  $\sim 5/95$  $l/m=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは  $15/10$  $\sim 5/10$  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。

(13)

特開平10-332933

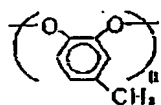
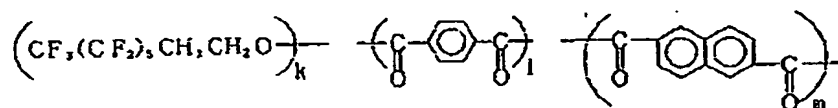
24

23

【0067】

\* \* 【化21】

(構造式17)

【0068】  $1+m=k/2+o$ 

※ ~5/95

 $k/o=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $40/80$  $k, l, m, n$  はそれぞれモル組成比を示す。

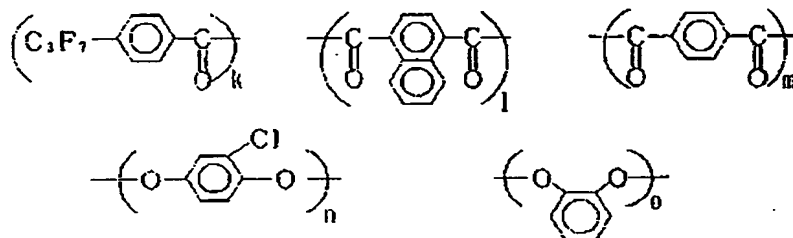
~10/95

【0069】

 $l/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  ※

【化22】

(構造式18)

【0070】  $n+o=k/2+l+m$ ★  $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$  $k/(l+m)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $4$ 

~5/95

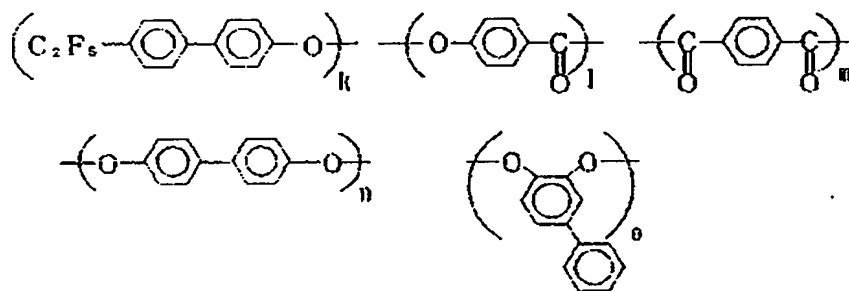
 $0/80 \sim 10/95$ 30  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。 $l/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$ 

【0071】

~5/95

★ 【化23】

(構造式19)

【0072】  $m=k/2+n+o$  $l/m=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは  $15/10$  $k/(n+o)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは  $4$ 

~5/10

 $0/80 \sim 10/95$  $k, l, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。 $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $95/5$ 

【0073】

~5/95

50 【化24】

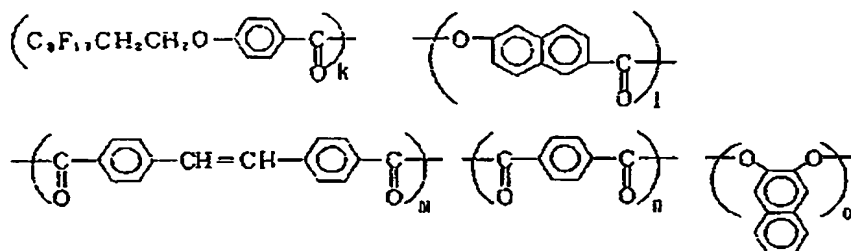
(14)

特開平10-332933

25

26

(構造式20)

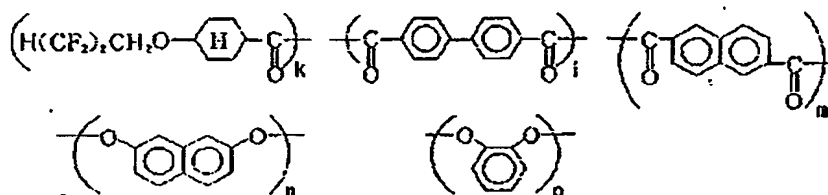
【0074】 $o = k/2 + m + n$  $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5 $\sim 5/95$ \*  $l/m = 20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは15/10 $\sim 5/10$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0075】

\* 【化25】

(構造式21)

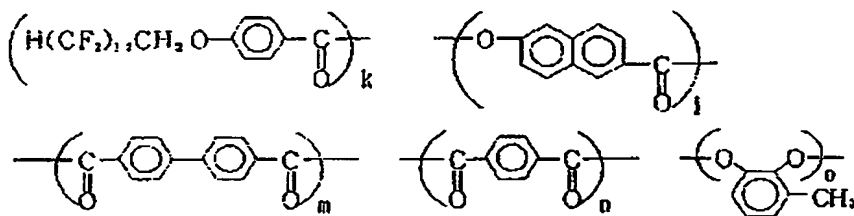
【0076】 $n + o = k/2 + l + m$  $k/(l+m) = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $l/m = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5 $\sim 5/95$ \*  $n/o = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5 $\sim 5/95$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0077】

※30 【化26】

(構造式22)

【0078】 $o = k/2 + m + n$  $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ , 好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $m/n = 100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5 $\sim 5/95$ 40  $l/o = 20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは15/10 $\sim 5/10$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

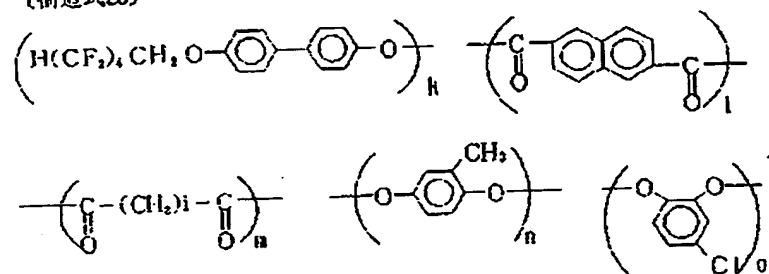
【0079】

【化27】

(15)

特開平10-332933

28

27  
〔構造式23〕

〔0080〕  $1+m=k/2+n+o$   
 $k/(n+o)=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4  
 $0/80 \sim 10/95$   
 $1/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5  
 $\sim 5/95$   
 $n/o=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5\*

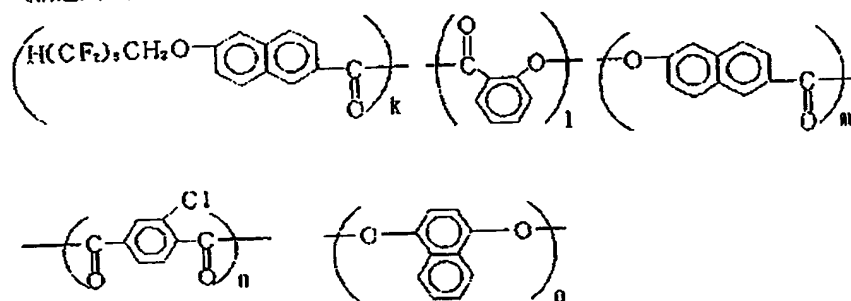
\* $\sim 5/95$ 

lは2~12の整数を示す。k, l, m, n, oはそれ  
 それぞれ組成比を示す。

〔0081〕

〔化28〕

〔構造式24〕



〔0082〕  $o=k/2+n$   
 $k/n=80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは40/80  
 $\sim 10/95$   
 $1/m=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5  
 $\sim 5/95$

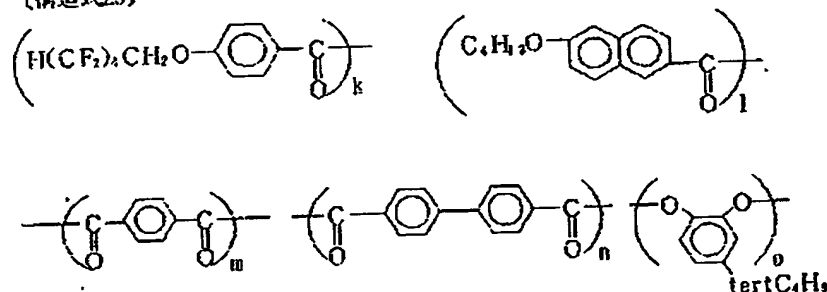
\*  $(1+m)/o=20/10 \sim 1/10$ 、好ましくは1  
 $5/10 \sim 5/10$

k, l, m, n, oはそれぞれ組成比を示す。

〔0083〕

〔化29〕

〔構造式25〕



〔0084〕  $o=k/2+l/2+m+n$   
 $(k+l)/(m+n)=80/60 \sim 2/99$ 、好ま  
 しくは40/80~10/95

$k/l=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは90/1  
 $0 \sim 10/90$   
 50  $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5



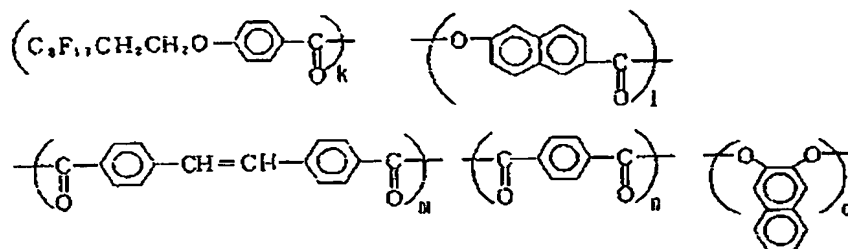
(14)

特開平10-332933

25

26

(構造式20)

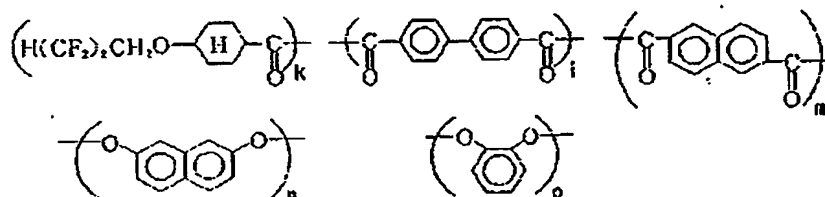
【0074】  $o = k/2 + m + n$  $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ \*  $l/m = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10 $\sim 5/10$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0075】

\* 【化25】

(構造式21)

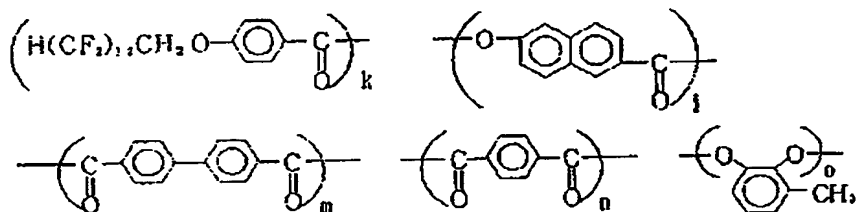
【0076】  $n + o = k/2 + l + m$  $k/(l+m) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $l/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ \*  $n/o = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0077】

※30 【化26】

(構造式22)

【0078】  $o = k/2 + m + n$  $k/(m+n) = 80/60 \sim 2/99$ 、好ましくは4 $0/80 \sim 10/95$  $m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $\sim 5/95$ 40  $l/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10 $\sim 5/10$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

【0079】

【化27】

(15)

特開平10-332933

30

29

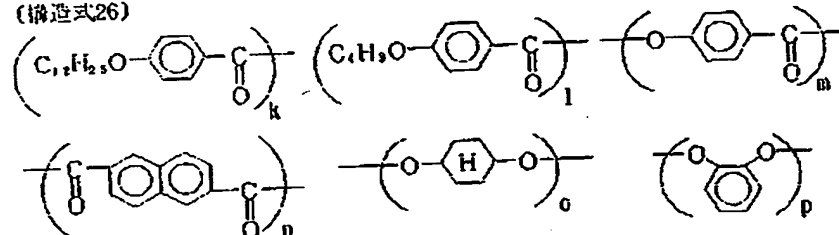
~5/95

\* [0085]

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

\* [化30]

(構造式26)



[0086]  $o+p=k/2+1/2+n$   
 $(k+1)/n=80/60\sim 2/99$ , 好ましくは  
 $0/80\sim 10/95$   
 $k/l=100/0\sim 0/100$ , 好ましくは  $90/10\sim 10/90$   
 $o/p=100/0\sim 0/100$ , 好ましくは  $95/5\sim 5/95$   
 $m/n=20/10\sim 0/10$ , 好ましくは  $15/10\sim 5/10$

k, l, m, n, o, pはそれぞれモル組成比を示す。

[0087] 上記の中でも特に、構造式1、構造式3、構造式4、構造式9、構造式11、構造式16、構造式20、構造式22、構造式23および構造式25の液晶性ポリエステルが好ましい。

[0088] 上記の如きホメオトロピック配向性を示す液晶性高分子化合物の分子量は、各種溶媒中、たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40(重量比))混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が通常0.04~1.5が好ましく、さらに好ましくは0.06~1.0の範囲である。対数粘度が0.04より小さい場合、光学異方性フィルム(A)の機械的強度が弱くなり好ましくない。また、1.5より大きい場合、ホメオトロピック配向性が失われる恐れがある。また液晶状態において粘性が高くなりすぎる恐れがあり、ホメオトロピック配向したとしても配向に要する時間が長くなる可能性がある。さらには1.5より大きい液晶性高分子を用いて光学異方性フィルム(A)を製造した際、ネマチックハイブリッド配向構造が得られない恐れがあるので望ましくない。

[0089] また上記の液晶性高分子化合物の合成法は、特に制限されるものではない。当該分野で公知の重合法で合成することができる。例えば液晶性ポリエステル合成を例に取れば、熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法などで合成することができる。

[0090] 該液晶性高分子化合物を合成する際において、一官能性の構造単位は、先に説明したモノアルコール、モノカルボン酸化合物およびこれらの機能性誘導体、具体的にはアセチル化物、ハロゲン化物などとして

重合反応に供される。該一官能性構造単位の液晶性高分子。具体的には液晶性ポリエステルに占める含有率は、ヒドロキシカルボン酸構造単位を除いた残りの構成成分中、モル分率で2/201から80/240の範囲である。より好ましくは、10/205から20/220の範囲である。一官能性構造単位の含有率が、上記の範囲から外れた場合には、ホメオトロピック配向性を示さない恐れがある。またネマチックハイブリッド配向を形成する際、該配向を得ることができない恐れがある。なお、一官能性の構造単位の含有率は、モノマー成分の仕込み量に応じたものである。

[0091] 以上説明したホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物は、1種単独または少なくとも1種の該液晶性高分子化合物を含有する組成物として本発明に用いる。なお組成物として用いる際、ホメオトロピック配向性以外の配向性を示す液晶性高分子や液晶性を何ら示さない非液晶性高分子などとの組成物であっても、組成物として上述の如き性質を有するものであれば何ら

支障なく本発明に用いることができる。

[0092] また光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子として、

①複数種のホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物からなる組成物、

②少なくとも1種のホメオトロピック配向性の液晶性高分子化合物と該配向性以外の液晶性高分子(化合物もしくは組成物)および/または非液晶性高分子(化合物もしくは組成物)とからなる組成物、として用いることにより、

③組成比の調節で光学異方性フィルム(A)の光学パラメーター、具体的にはネマチックハイブリッド配向の平均チルト角を制御することができる。

④ネマチックハイブリッド配向の安定化を図ることができる。などの利点がある。なお組成物として用いる際には、上記にて説明したホメオトロピック配向性の液晶性高分子を5重量%以上含有することが望ましい。5重量%より少ないと、ネマチックハイブリッド配向が得られない恐れがある。

[0093] ホメオトロピック配向性の液晶性高分子に加える高分子化合物(または組成物)としては、非液晶

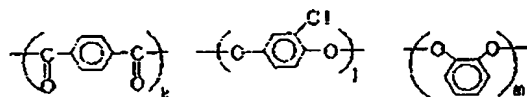
(17)

特開平10-332933

31

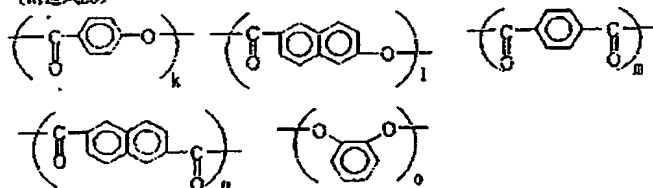
性の高分子を用いることもできるが、ホメオトロピック配向性の液晶性高分子との相溶性の観点から、同じく液晶性高分子を用いることが好ましい。用いられる液晶性高分子の担体としては、主鎖型の液晶性高分子、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルイミド等があげられる。また側鎖型の液晶性高分子、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリシロキサン、ポリマロネート等も例示できる。ホメオトロピック配向性液晶性高分子との相溶性を有するものならば特に限定されないが、なかでも先に例示したカテコール単位等のオルソ置換芳香族単位を主鎖に有する液晶性ポリエステルが最も好ましい。さらにこれら液晶性高分子は、ホモジニア \*

(構造式27)

[0095]  $k=1+m$ ※  $k, 1, m$  はそれぞれモル組成比を示す。 $1/m=80/20 \sim 20/80$ 、好ましくは  $75/25$  [0096] $5 \sim 25/75$ 

※ [化32]

(構造式28)

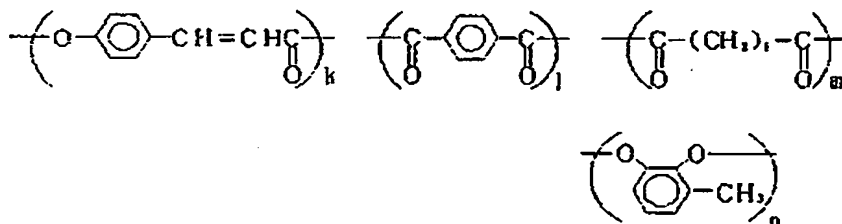
[0097]  $o=m+n$ 30★  $\sim 2/98$  $(k+1)/o=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは  $15/10$  $k, 1, m, n, o$  はそれぞれモル組成比を示す。 $5/10 \sim 0/10$ 

[0098]

 $m/n=100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは  $98/2$  ★

[化33]

(構造式29)

[0099]  $n=1+m$  $k, 1, m, n$  はそれぞれモル組成比を示す。 $k/m=20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは  $15/10$ 

[0100]

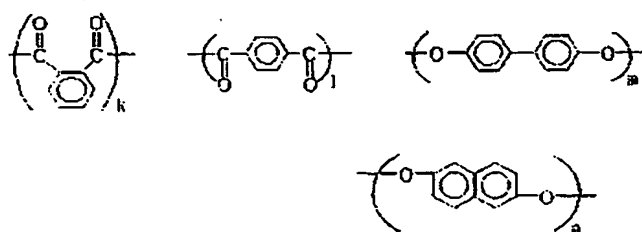
 $\sim 0/10$ 

[化34]

(18)

特開平10-332933

34

33  
(構造式30)【0101】 $k+l=m+n$  $k/l=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5

～5/95

 $m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5\*

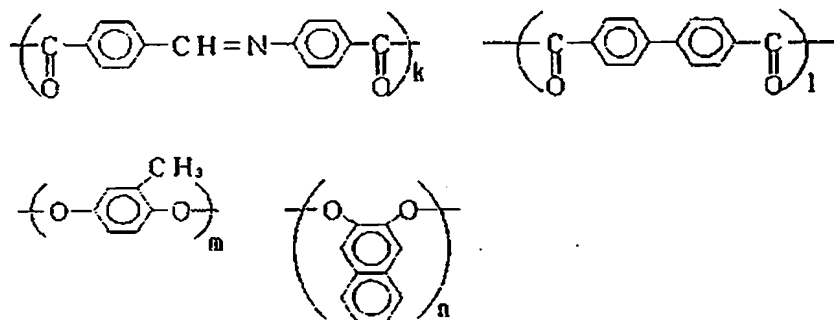
\*～5/95

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0102】

【化35】

(構造式31)

【0103】 $k+l=m+n$  $k/l=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5

～5/95

 $m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5※

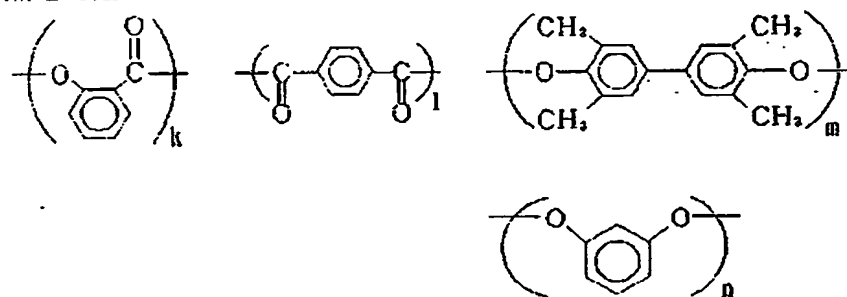
30※～5/95

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0104】

【化36】

(構造式32)

【0105】 $l=m+n$  $k/l=15/10\sim0/10$ 、好ましくは10/10

～0/10

 $m/n=100/0\sim0/100$ 、好ましくは95/5

～5/95

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

【0106】

【化37】

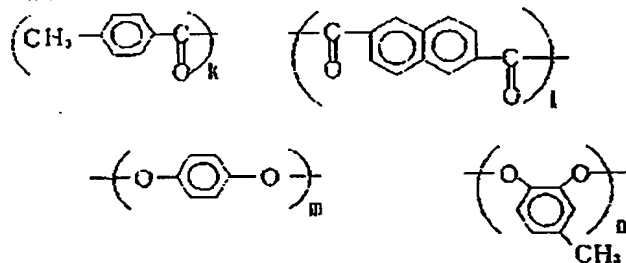
(19)

特開平10-332933

35

36

(構造式33)

【0107】 $m+n=k/2+1$ 

\* ~5/95

 $k/1=40/80 \sim 0/100$ , 好ましくは20/9

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

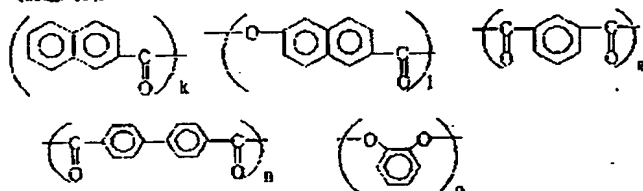
 $0 \sim 0/100$ 

【0108】

 $m/n=100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5\*

【化38】

(構造式34)

【0109】 $o=k/2+m+n$ ※  $1/o=20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは15/10 $k/(m+n)=40/80 \sim 0/100$ , 好ましくは20/90 ~5/10

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

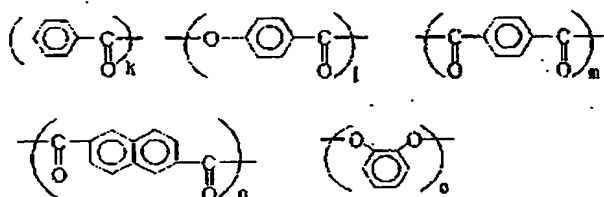
 $m/n=100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5

【0110】

~5/95

※ 【化39】

(構造式35)

【0111】 $o=k/2+m+n$ ★  $1/o=20/10 \sim 0/10$ , 好ましくは15/10 $k/(m+n)=40/80 \sim 0/100$ , 好ましくは20/90 ~5/10

40 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

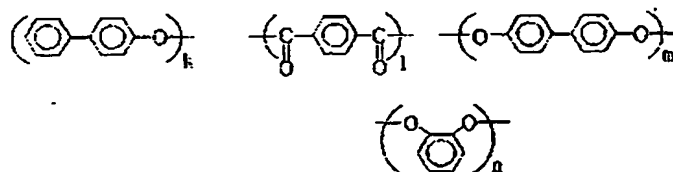
 $m/n=100/0 \sim 0/100$ , 好ましくは95/5

【0112】

~5/95

★ 【化40】

(構造式36)



(20)

特開平10-332933

37

38

【0113】  $l = k/2 + m + n$ 

\* ~5/95

 $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは

k, l, m, nはそれぞれモル組成比を示す。

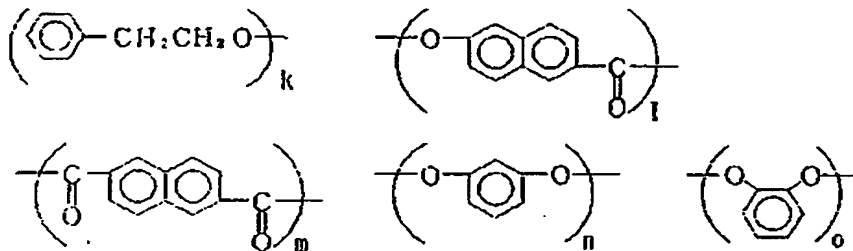
 $20/90 \sim 0/100$ 

【0114】

 $n/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 \*

【化41】

(構造式37)

【0115】  $m = k/2 + n + o$ ※  $l/m = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10 $k/(n+o) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは

~5/10

 $20/90 \sim 0/100$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

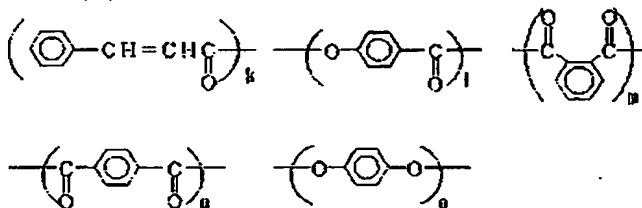
 $n/o = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5

【0116】

~5/95

※20 【化42】

(構造式38)

【0117】  $o = k/2 + m + n$ ★  $l/o = 20/10 \sim 0/10$ 、好ましくは15/10 $k/(m+n) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは

~5/10

 $20/90 \sim 0/100$ 

k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

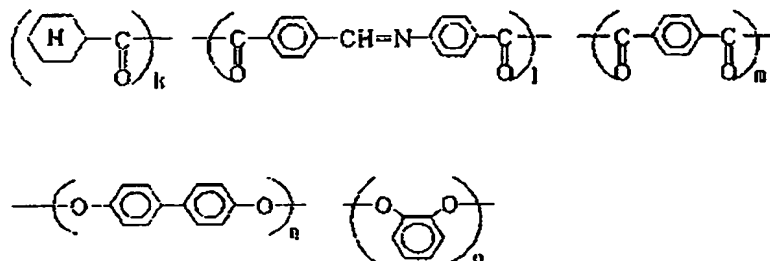
 $m/n = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5

【0118】

~5/95

★ 【化43】

(構造式39)

【0119】  $n + o = k/2 + l + m$ 

~5/95

 $k/(l+m) = 40/80 \sim 0/100$ 、好ましくは $n/o = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5 $20/90 \sim 0/100$ 

~5/95

 $l/m = 100/0 \sim 0/100$ 、好ましくは95/5

50 k, l, m, n, oはそれぞれモル組成比を示す。

(21)

特開平10-332933

39

【0120】上記の如きホモジニアス配向性を示す液晶性高分子の分子量は、各種溶媒中、たとえばフェノール／テトラクロロエタン（60／40（重量比））混合溶媒中、30℃で測定した対数粘度が通常0.05から3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07から2.0の範囲である。対数粘度が0.05より小さい場合、ホメオトロピック配向性の液晶性高分子との組成物として用いる際に、フィルム（A）の機械的強度が弱くなる恐れがある。また、3.0より大きい場合、ネマチックハイブリッド配向を阻害する、あるいは液晶形成時の粘性が高くなりすぎ、配向に要する時間が長くなる、といった恐れがあるので望ましくない。

【0121】また上記の液晶性高分子の合成法は、特に制限されるものではない。本発明に用いることができる液晶性高分子は、当該分野で公知の重合法で合成することができる。例えばポリエステル合成を例に取れば、熔融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法で合成することができる。

【0122】次いで光学異方性フィルム（A）の製法について説明する。製法としては、以下に説明する配向基板を用いて、各工程を踏むことが望ましい。まず配向基板について説明する。光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子を用いてネマチックハイブリッド配向を得るためには、該液晶性高分子層の上下を異なる界面で挟むことが望ましい。上下を同じ界面で挟んだ場合には、該液晶性高分子層の上下界面における配向が同一となってしまう。ネマチックハイブリッド配向を得ることが困難となる。

【0123】具体的な態様としては、一枚の配向基板と空気界面とを利用する。すなわち液晶性高分子層の下界面を配向基板に、また該液晶性高分子層の上界面を空気に接するようにする。上下に界面の異なる配向基板を用いることもできるが、製造プロセス上、一枚の配向基板と空気界面とを利用する方が望ましい。

【0124】また上記配向基板としては、液晶分子の傾く向き（ダイレクターの配向基板への投影）を規定できるように、異方性を有していることが望ましい。配向基板が、液晶の傾く向きを全く規定できない場合には、無秩序な方位に傾いた配向形態しか得ることができない（ダイレクターを該基板へ投影したベクトルが無秩序になる）。

【0125】本発明に用いることのできる配向基板として、具体的には面内の異方性を有しているものが望ましく、例えばポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボ

40

ネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース系プラスチック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックフィルム基板および一軸延伸プラスチックフィルム基板、表面にスリット状の溝を付けたアルミ、鉄、銅などの金属基板、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基板、などが挙げられる。

【0126】また本発明においては、上記プラスチックフィルム基板にラビング処理を施したラビングプラスチックフィルム基板、またはラビング処理を施したプラスチック薄膜、例えばラビングポリイミド膜、ラビングポリビニルアルコール膜などを有する上記各種基板、さらに酸化珪素の斜め蒸着膜などを有する上記各種基板なども用いることができる。

【0127】上記各種配向基板において、本発明の液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向に形成せしめるのに好適な該基板としては、ラビングポリイミド膜を有する各種基板、ラビングポリイミド基板、ラビングポリエーテルエーテルケトン基板、ラビングポリエーテルスルホン基板、ラビングポリフェニレンサルファイド基板、ラビングポリエチレンテレフタレート基板、ラビングポリエチレンナフタレート基板、ラビングポリアリレート基板、セルロース系プラスチック基板を挙げることができる。

【0128】光学異方性フィルム（A）は、上述にて説明したように該フィルムの上面と下面とでは、正の一軸性の液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面とのなす角度が異なる。配向基板側のフィルム面は、その配向処理の方法や液晶性高分子の種類によって0度以上50度以下または60度以上90度以下のどちらかの角度範囲に調節できる。通常、配向基板に接したフィルムの界面近傍の該液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面とのなす角度を0度以上50度以下の角度範囲に調整する方が製造プロセス上望ましい。

【0129】本発明に用いられる光学異方性フィルム（A）は、上記の配向基板上に、均一に該液晶性高分子を塗布し、次いで均一配向過程、配向形態の固定化過程を経て得られる。該液晶性高分子の配向基板への塗布は、通常光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子を各種溶媒に溶解した溶液状態または該液晶性高分子を溶融した熔融状態で行うことができる。製造プロセス上、該液晶性高分子を溶媒に溶解した溶液を用いて塗布する、溶液塗布が望ましい。

【0130】上記溶媒としては、正の一軸性の液晶性高分子の種類（組成比など）によって一概には言えないが、通常はクロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類、フ

フェノール、パラクロフェノールなどのフェノール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、酢酸エチル、1-エチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、トリエチルアミン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチロニトリル、二硫化炭素など、およびこれらの混合溶媒、例えばハロゲン化炭化水素類とフェノール類との混合溶媒などが用いられる。

【0131】溶媒の濃度は、用いる液晶性高分子の溶解性や最終的に目的とする光学異方性フィルム(A)の膜厚に依存するため一概には言えないが、通常3〜50重量%の範囲で使用され、好ましくは7〜30重量%の範囲である。

【0132】上記の溶媒を用いて所望の濃度に調整した後、配向基板上に例えばスピコート法、ロールコート法、ダイコート法、プリント法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法等によって塗布する。

【0133】塗布後、溶媒を除去し、配向基板上に膜厚の均一な液晶性高分子の層を形成させる。溶媒除去条件は、特に限定されず、溶媒がおおむね除去でき、正の一軸性の液晶性高分子の層が流動したり、流れ落ちたりさえしなければ良い。通常、室温での乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどを利用して溶媒を除去する。

【0134】この塗布・乾燥工程の段階は、先ず基板上に均一に液晶性高分子の層を形成させることが目的であり、該液晶性高分子は、まだネマチックハイブリッド配向を形成していない。次の熱処理工程により、モノドメインなネマチックハイブリッド配向を完成させる。

【0135】熱処理によってネマチックハイブリッド配向を形成するにあたって、正の一軸性の液晶性高分子の粘性は、界面効果による配向を助ける意味で低い方が良く、従って熱処理温度は高い方が望ましい。また液晶性高分子によっては、平均チルト角が熱処理温度により異なることがある。その場合には、目的に応じた平均チルト角を得るために熱処理温度を設定する必要がある。例えば、あるチルト角を有する配向を得るために比較的低い温度で熱処理を行う必要が生じた場合、低い温度では液晶性高分子の粘性が高く、配向に要する時間が長くなる。そのような場合には、一旦高温で熱処理し、モノドメインな配向を得た後に、段階的、もしくは徐々に熱処理の温度を目的とする温度まで下げる方法が有効となる。いずれにせよ、用いる液晶性高分子の特性に従い、ガラス転移点以上の温度で熱処理する事が好ましい。熱

処理温度は、通常50℃から300℃の範囲が好適で、特に100℃から260℃の範囲が好適である。

【0136】また配向基板上において、正の一軸性の液晶性高分子が十分な配向をするために必要な熱処理時間は、用いる該液晶性高分子の種類(例えば組成比など)、熱処理温度によって異なるため一概にはいえないが、通常10秒から120分の範囲が好ましく、特に30秒から60分の範囲が好ましい。10秒より短い場合は配向が不十分となる恐れがある。また120分より長い場合は、生産性が低下する恐れがあり望ましくない。

【0137】このようにして、まず液晶状態で配向基板上全面にわたって均一なネマチックハイブリッド配向を得ることができる。なお熱処理工程の際に、該液晶性高分子をネマチックハイブリッド配向させるために磁場や電場を利用して特に構わない。しかし、熱処理しつつ磁場や電場を印加した場合、印加中は均一な場の方が液晶性高分子に働くために、該液晶のダイレクターは一定の方向を向きやすくなる。すなわち、本発明のネマチックハイブリッド配向は得られ難くなる。一旦ネマチックハイブリッド配向以外、例えばホモトロピック、ホモジニアス、均一チルト配向またはそれ以外の配向を形成させた後、場の力を取り除けば熱的に安定なネマチックハイブリッド配向を得ることができるが、プロセス上特にメリットはない。

【0138】こうして光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子の液晶状態において形成したネマチックハイブリッド配向構造は、該液晶性高分子の液晶転移点以下の温度に冷却することにより、該配向の均一性を損なうことなく固定化することができる。

【0139】一般的にネマチック相より低温部にスメクチック相または結晶相を持っている液晶性高分子を用いた場合、液晶状態におけるネマチック配向は冷却することによって壊れてしまう恐れがある。本発明に用いられる光学的に正の一軸性を示す液晶性高分子は、

①ネマチック相を示す温度領域より下の温度においてスメクチック相または結晶相を全く有しない、

②潜在的に結晶相またはスメクチック相を有していても冷却時にはスメクチック相または結晶相が現れない性質を持ち、かつ

③光学異方性フィルムの使用温度範囲において流動性がなく外場や外力を加えても配向形態が変化しない、といった性質を本質的に有するため、スメクチック相あるいは結晶相への相転移による配向形態の破壊は起こらない。また、完全にモノドメインなネマチックハイブリッド配向を固定化することができる。

【0140】上記冷却温度は、液晶転移点以下の温度であれば特に制限はない。たとえば液晶転移点より10℃低い温度において冷却することにより、均一なネマチックハイブリッド配向を固定化することができる。

【0141】冷却の手段は、特に制限はなく、熱処理工



程における加熱雰囲気中から液晶転移点以下の雰囲気中、例えば室温に出すだけで固定化される。また、生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却、徐冷を行ってもよい。ただし該液晶性高分子によっては、冷却速度によって平均チルト角が若干異なることがある。このような液晶性高分子を使用し、厳密にこの角度を制御する必要がある際には、冷却操作も適宜冷却条件を考慮して行うことが好ましい。

【0142】次いで、ネマチックハイブリッド配向のフィルム膜厚方向における角度制御について説明する。光学異方性フィルム(A)は、フィルムの上下界面近傍における液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度の絶対値が、該フィルムの上面または下面の一方においては、0度以上50度以下の範囲内、また当該面の反対面では60度以上90度以下の範囲である。使用する液晶性高分子の種類(組成など)、配向基板、熱処理条件などを適宜選択することにより所望の角度にそれぞれ制御することができる。また、ネマチックハイブリッド配向を固定化した後でも、例えばフィルム表面を均一に削る、溶剤に浸してフィルム表面を均一に溶かす、などといった方法を用いることにより所望の角度に制御することができる。なおこの際に用いられる溶剤は、液晶性高分子の種類(組成など)、配向基板の種類によって適宜選択する。

【0143】上記の製法にて、ネマチックハイブリッド配向構造を有する光学異方性フィルム(A)を得ることができる。

【0144】次いで、負の異方性を示す層(B)について説明する。本発明の負の異方性を示す層(B)とは、面内の主屈折率を $n_x$ 、 $n_y$ 、厚さ方向の主屈折率を $n_z$ としたとき $n_z < n_y \leq n_x$ 、かつ $(1/n_z^2 - 1/n_y^2) > (1/n_y^2 - 1/n_x^2)$ の関係を有するものである。

【0145】また負の異方性を示す層(B)の膜厚 $d$ は、好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上500 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは40 $\mu\text{m}$ 以上200 $\mu\text{m}$ 以下である。10 $\mu\text{m}$ より薄い場合には、光学異方性フィルム(A)単独の場合における視野角改善効果と何ら変わらない場合がある。また500 $\mu\text{m}$ より厚い場合には、信頼性や装置に組み込む際に取り扱い性などに問題が生じることがある。

【0146】また負の異方性を示す層(B)の $(n_x + n_y)/2 - n_z$ で表される厚み方向リターデーション $\Delta n d$ は、20~500nmであることが好ましい。20nmより小さいと十分な視野角改善効果が得られない恐れがある。また500nmより大きい場合は、膜厚が厚くなりすぎ、液晶表示に必要な色付きなどが起こる可能性があり望ましくない。

【0147】さらに $(n_x - n_y) \cdot d$ で示される正面リターデーション $\Delta n d$ は、0~40nmであることが

好ましい。

【0148】負の異方性を示す層(B)は、光学異方性フィルム(A)の一方の面または両方の面にそれぞれ複数配置することも可能である。また負の異方性を示す層を複数配置する際には、駆動用液晶セルの液晶層または上側もしくは下側偏光板と光学異方性フィルム(A)との間に存在する全ての負の異方性を示す層の $\Delta n d$ および $\Delta n d$ を合算した値として、 $\Delta n d$ が0~40nm、 $\Delta n d$ が20~500nmの範囲であることが好ましい。

【0149】また負の異方性を示す層(B)は、光学異方性フィルム(A)に対して、どのように配置・構成したものであってもある程度の視野角改良効果を実現することができる。何故なら、負の異方性を示す層(B)は、先に説明したように面内の主屈折率を $n_x$ 、 $n_y$ 、厚さ方向の主屈折率を $n_z$ としたとき、 $n_z < n_y \leq n_x$ かつ $(1/n_z^2 - 1/n_y^2) > (1/n_y^2 - 1/n_x^2)$ の関係を有し、さらに $(n_x - n_y) \cdot d$ で表される正面リターデーション $\Delta n d$ が0~40nmと小さなものである。したがって上記屈折率の関係式において、 $n_y \neq n_x$ の時には、負の異方性を示す層(B)の面内にも異方性が生じ、該層(B)を光学異方性フィルム(A)に配置した際には方向性を生じることになるが、光学異方素子としてはわずかな影響しか与えない。

【0150】ただし本発明の光学異方素子を用いて、より好適な視野角改良効果を実現するには、光学異方素子内に存在する全ての負の異方性を示す層(B)の面内の主屈折率の方向(2つ存在しそれぞれ面内で直交している)のどちらかと、光学異方性フィルム(A)のチルト方向との成す角度を、通常-15~15度、好ましくは-10~10度、さらに好ましくは-5~5度の範囲内とした配置条件にすることにより達成される。該配置条件を満たした光学異方素子は、特に正面から見たときにコントラストなどの表示特性が最も良くなる。

【0151】なお負の異方性を示す層(B)の面内の主屈折率の方向は、該層(B)をクロスニコルに配置した偏光板間に挟み、層(B)を回転させると透過光のY値(分光透過率または反射率に視感度補正を行った値(JIS-Z8701))がゼロまたはゼロではない極小値がほぼ90度回転させるごとに現れる。Y値のゼロまたはゼロではない極小値が上下偏光板の透過軸または吸収軸と一致する方向が負の異方性を示す層(B)の面内の主屈折率の方向である。また、負の異方性を示す層(B)が、何らかの延伸工程によって得られたフィルムである場合、通常該フィルムのMD方向とTD方向に面内の主屈折率の方向は存在する。

【0152】このような負の異方性を示す層(B)としては、上記の光学パラメータを有するものであれば特に制限されない。また層としては、負の異方性を示すプラスチックシート、プラスチックフィルム、プラスチック

45

ク基板、プラスチック以外の基板などから形成される。これらのシート、フィルム、基板などは、自己支持性を待つものであってもよいし、また自己支持性を持たないものであってもよい。自己支持性を持たない場合には、何らかの手段によって自己支持性を持つフィルム上または基板上に保持させ、その従体として上記の如き光学パラメーターを有する負の異方性を示すものであればよい。また光学異方性フィルム(A)上に、光学的に負の異方性を示す層を形成することができる化合物若しくは組成物を溶融塗布または溶液塗布などの手段によって塗布し、必要に応じて乾燥、退場、偏光照射など何らかの配向制御を行い、負の異方性を示す層(B)を形成してもよい。ただし、溶融塗布や溶液塗布の際に、光学異方性フィルム(A)のネマチックハイブリッド配向の乱れ、フィルム強度の低下などが生じないように行う必要がある。通常は、光学的に負の異方性を示す層(B)としては、プラスチックシート、フィルム、基板などを用いる。

【0153】具体的に上記の如き負の異方性を持つフィルムとしては、例えば

①フジタック(富士写真フィルム)、ゼオネックス(日本ゼオン)、ARTON(日本合成ゴム)等の商品名で市販されている光学用フィルム、

②負の異方性を示すポリスチレン、ポリイミド、ポリエステルフィルム、

③例えば特開平6-186534号公報に開示されている正の一軸性の液晶性高分子からなるコレステリック配向性フィルム、

④ディスコチック液晶をホメオトロピック配向させ固定化したフィルム、などを挙げることができる。これらのものを先に説明した光学異方性フィルム(A)の一方の面または両方の面に少なくとも一層配置・形成することにより本発明の光学異方素子を得る。

【0154】具体的な配置・形成方法について以下に説明する。光学異方性フィルム(A)は、先に説明した製法によって得た際には通常配向基板上に形成されている。したがって配向基板として負の異方性を示す該基板を用いた場合には、光学異方性フィルム(A)を形成することにより本発明の光学異方素子が得られる。このようにして得られた光学異方素子は、光学異方性フィルム(A)側および/または配向基板として用いた負の異方性を示す層(B)側に、さらに負の異方性を示す層(B)を積層して用いることもできる。

【0155】また光学的に負の異方性を示さない配向基板を用いて該フィルム(A)を得た際には、該フィルム(A)の配向基板と接していない面に負の異方性を示す層(B)を形成することにより光学異方素子を得ることができる。また該光学異方素子の配向基板側および/または光学異方性フィルム上に積層した層(B)側に、負の異方性を示す層(B)をさらに積層してもよい。

(24)

特開平10-332933

46

【0156】また本発明の光学異方素子は、光学異方性フィルム(A)を得るために用いた配向基板を除去し、該フィルム(A)と負の異方性を示す層(B)とから形成されるものでもよい。例えば該配向基板が、ネマチックハイブリッド配向を得るためには必要なものであるが、透過率や光学素子としての性質上、液晶表示装置に好ましくない影響を与える場合などに配向基板を除去することができる。配向基板を除去する方法としては、例えば該基板を剥離する、または溶解するといった方法などが挙げられる。

【0157】例えば光学異方性フィルム(A)の配向基板に接していない面に負の異方性を示す層(B)を形成し、該配向基板を除去する場合には次のような方法を採用すると簡便である。

【0158】該方法とは、まず負の異方性を示す層(B)と配向基板上の光学異方性フィルム(A)とを、例えば接着剤または粘着剤を用いて貼合して積層する。次いで配向基板を光学異方性フィルム(A)との界面で剥離して除去する。

【0159】また例えば光学異方性フィルムの配向基板に接した面に負の異方性を示す層(B)を積層・形成する場合には、次のような方法を採用すると簡便である。

【0160】該方法としては、まず再剥離性を有する基板と光学異方性フィルム(A)の配合基板に接していない面とを、例えば接着剤または粘着剤を用いて貼合する。次いで配向基板を光学異方性フィルム(A)との界面で剥離して除去する。次いで光学異方性フィルム(A)の該配向基板に接していた面に、負の異方性を示す層(B)を例えば接着剤または粘着剤を用いて貼合して積層・形成する。次いで再剥離性を有する基板を光学異方性フィルム(A)との界面で剥離して除去する。

【0161】上記方法などによって得られた光学異方素子は、該光学異方性フィルム(A)の負の異方性を示す層(B)に接していない面に対して、さらに負の異方性を示す層(B)を積層・形成することももちろん可能である。

【0162】以上積層および貼合に用いられる接着剤または粘着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、ゴム系、ウレタン系、およびこれらの混合系などを用いることができる。また接着剤としては、熱硬化型、光硬化型、電子線硬化型などのいずれの接着剤でも光学的等方性を有していれば問題なく使用することができる。

【0163】また以上の工程で用いられる剥離の方法は、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する食液媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、食液媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と該フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのもの、または配

(25)

特開平10-332933

47

向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。訓練性は、用いる正の一軸性液晶性高分子の種類（組成など）と配向基板との密着性によって異なるため、その系にもっとも適した方法を採用すべきである。

【0164】また本発明の光学異方素子は、光学異方性フィルム（A）面側および／または負の異方性を示す層（B）側に対して、表面保護、強度増加、環境信頼性向上などの目的のために透明プラスチックフィルムなどのオーバーコート層を設けることもできる。これらオーバーコート層は光学的にはほぼ等方であるか、あるいは負の異方性をもっていることが望ましい。

【0165】次いで、以上説明した光学異方素子を配置した本発明の液晶表示装置について説明する。該液晶表示装置は、少なくとも光学異方素子、駆動用液晶セルおよび上側および下側偏光板とから構成される。

【0166】本発明の光学異方素子の配置位置は、上側および／または下側偏光板と駆動用液晶セルとの間に少なくとも1枚配置する。本発明では、1枚または2枚の光学異方素子を用いることが実用上好ましい。3枚以上の光学異方素子を用いても、視野角補償は可能であるが、コストアップに繋がり実用上好ましくない。

【0167】具体的な配置条件についてさらに詳細に説明する。ただし、これら配置条件は代表的なものであり本発明はこれらに限定されるものではない。先ず光学異方性フィルム（A）のチルト方向、並びに駆動用液晶セルのプレチルト方向を定義する。

【0168】本発明の光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）のチルト方向とは、該フィルムの上下2面の内、該液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度が、より小さな面における液晶性高分子のダイレクターの投影方向と定義する。具体的には、例えば図1において光学異方性フィルム（A）の上下2面をb面、c面と仮定する。このフィルム（A）のb面側およびc面側における液晶性高分子のダイレクターとフィルム平面との成す角度は、b面側の角度>c面側の角度の関係である。次いで該フィルム（A）のb面からフィルム膜厚方向にc面を見た場合に、b面側のダイレクターとc面側のダイレクターとの成す角度が鋭角となる方向で、かつb面側のダイレクターとc面側のダイレクターのフィルム平面に対する投影成分と平行となる方向を本発明では光学異方性フィルム（A）のチルト方向と定義するものである。なお、該チルト方向とc面側におけるプレチルト方向とは一致する。通常該フィルムのチルト方向は、該フィルムをラビング処理を施した配向基板上にて得た際には、該ラビング方向と一致する。

【0169】次いで駆動用液晶セルのプレチルト方向を以下のように定義する。通常駆動用液晶セル中の低分子液晶は、図2の如くセル基板界面に対して平行ではなく、ある角度をもって傾いている（低分子液晶のツイス

48

ト角が0度の場合）。この状態において、該低分子液晶のダイレクターと液晶セル基板平面との成す角度が鋭角である方向で、かつ該ダイレクターの投影成分が平行な方向を本発明ではプレチルト方向と定義する。したがってプレチルト方向は、図2に示すように駆動用液晶セルにおける上下の液晶セル基板にそれぞれ一方ずつ定義される。なお該方向は、通常液晶セル基板に施されるラビング方向に一致する。

【0170】本発明では、上記の定義に基づいて少なくとも1枚の光学異方素子を駆動用液晶セルと上側および／または下側偏光板との間に配置する。ここで該補償フィルムは、1枚または2枚用いることが望ましい。3枚以上用いて、本発明の液晶表示装置を得ることもできるが、コスト的に実用的ではない。

【0171】先ず光学異方素子1枚を配置する場合について説明する。光学異方素子は、偏光板と駆動用液晶セルの間に配置し、駆動用液晶セルの上側側でも良いし下側側でも良い。この配置の際、光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）のチルト方向と、該フィルム（A）が最も近接した駆動用液晶セルの基板とは反対側のセル基板におけるプレチルト方向との成す角度を通常-15°～15°度、好ましくは-10°～10°度、さらに好ましくは-5°～5°度の範囲（おおむね平行）、もしくは、通常165°～195°度、好ましくは170°～190°度、さらに好ましくは175°～185°度の範囲（おおむね逆平行）、または通常75°～105°度、好ましくは80°～100°度、さらに好ましくは85°～95°度の範囲（おおむね直交）に配置する。すなわち光学異方性フィルム（A）を駆動用液晶セルの上面に配置している場合には、下側の該液晶セル基板、また該フィルム（A）を駆動用液晶セルの下面に配置している場合は、上側液晶セル基板におけるプレチルト方向との成す角度を上記の角度範囲に満たすように配置する。上記の角度範囲を満たさない場合には、十分な視野角補償効果が得られない。

【0172】次に、本光学異方素子2枚を配置する場合について説明する。2枚光学異方素子を配置する場合、2枚が同じ側、例えば駆動用液晶セルと上側偏光板との間、または該液晶セルと下側偏光板との間に配置しても良いし、上側および下側偏光板と駆動用液晶セルとの間にそれぞれ1枚配置しても良い。なお2枚の光学異方素子は、同一の光学パラメーターを有するものであっても良いし、また光学パラメーターが異なる2枚の光学異方素子を用いても良い。また光学異方素子のフィルム（A）および層（B）は、どちらが上側若しくは下側偏光板、または駆動用液晶セルに近接するように配置しても構わない。

【0173】先ず上側および下側偏光板と駆動用液晶セルとの間にそれぞれ1枚ずつ配置する場合について説明する。該配置においては、それぞれの光学異方素子を上

(25)

特開平10-332933

49

述の1枚を配置する場合と同様の配置にすることが好ましい。すなわち駆動用液晶セルの上下に配置するそれぞれの光学異方素子を構成する光学異方性フィルム(A)のチルト方向を、該フィルム(A)が最も近接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向とを、通常-15~15度、好ましくは-10~10度、さらに好ましくは-5~5度の範囲(おおむね平行)、もしくは、通常165~195度、好ましくは170~190度、さらに好ましくは175~185度の範囲(おおむね逆平行)、または通常75~105度、好ましくは80~100度、さらに好ましくは85~95度の範囲(おおむね直交)に配置する。

【0174】次いで2枚の光学異方素子を駆動用液晶セルと上側または下側偏光板との間に配置する場合について説明する。なお駆動用液晶セルに最も近接した位置に配置する光学異方素子を異方素子1、該異方素子1を構成する光学異方性フィルムをフィルム1、また異方素子1と上側または下側偏光板との間に配置される光学異方素子を異方素子2、異方素子2を構成する光学異方性フィルムをフィルム2と仮定して説明する。該配置において駆動用液晶セルに最も近接した異方素子1については、上述の1枚の光学異方素子を配置する条件と同様に配置する。すなわち異方素子1を構成するフィルム1のチルト方向と該フィルム1が最も近接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向との成す角度を、通常-15~15度、好ましくは-10~10度、さらに好ましくは-5~5度の範囲(おおむね平行)、もしくは、通常165~195度、好ましくは170~190度、さらに好ましくは175~185度の範囲(おおむね逆平行)、または通常75~105度、好ましくは80~100度、さらに好ましくは85~95度の範囲(おおむね直交)に配置する。次いで異方素子1と上側または下側偏光板との間に配置される異方素子2の配置条件について説明する。異方素子2は、該異方素子を構成するフィルム2のチルト方向と、異方素子2が最も近接した駆動用液晶セル基板のプレチルト方向、すなわち異方素子1の配置条件の際に基準とした液晶セル基板とは逆の液晶セル基板におけるプレチルト方向との成す角度を、通常-15~15度、好ましくは-10~10度、さらに好ましくは-5~5度の範囲(おおむね平行)、もしくは、通常165~195度、好ましくは170~190度、さらに好ましくは175~185度の範囲(おおむね逆平行)、または通常75~105度、好ましくは80~100度、さらに好ましくは85~95度の範囲(おおむね直交)に配置する。

【0175】ここで本発明の光学異方素子は、ネマチックハイブリッド配向を有する光学異方性フィルム(A)から構成されるため、光学異方素子の上下は等価ではない。したがって該光学異方素子を駆動用液晶セルに上記の如き条件にて配置する場合、光学異方性フィルム

50

(A)のどちらの面を該液晶セルに近い方にすることによって視野外角改善効果に違いが見られる。本発明の光学異方素子を液晶表示装置に配置する際には、光学異方性フィルム(A)の液晶性高分子のダイレクターがフィルム平面となす角がより大きい面(該角度が60度以上90度以下である面)を偏光板に近く、駆動用液晶セルから遠くなるように配置する方がより好ましい。またその際の配置条件は、光学異方性フィルム(A)と駆動用液晶セルのプレチルト方向とが、上記のおおむね逆平行の条件を満たすように配置することがより好ましい。

【0176】最後に偏光板の配置条件について説明する。通常、TN-LCDでは上下偏光板の透過軸が互いに直交または平行に配置する。また上下偏光板の透過軸が互いに直交するように配置する場合、偏光板の透過軸と偏光板に最も近接する駆動用液晶セル基板のプレチルト方向(ラビング方向)とを直交、平行または45度の角度を成すように配置される。本発明の液晶表示装置において、光学異方素子の上に偏光板を配置する場合、該偏光板の配置は特に限定されず、上記のうちいずれの配置であっても表示特性に優れた装置を得ることができ、なかでも、上下偏光板の透過軸が互いに直交し、かつ偏光板の透過軸と該偏光板に最も近接する駆動用液晶セル基板のプレチルト方向(ラビング方向)とを平行に配置することにより、視野角特性、表示コントラストなどの表示特性に非常に優れた液晶表示装置を得ることができる。

【0177】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法は以下の通りである。

(1) 液晶性高分子の組成の決定

ポリマーを重水素化クロロホルムまたは重水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製JNM-GX400)で測定し決定した。

(2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用い、フェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒中、30℃で測定した。

(3) 液晶相系列の決定

DSC(Perkin Elmer製 DSC-7)測定およびホットステージ(メトラ社製 FP-82HT)上での光学顕微鏡(オリンパス光学(株)製BH2偏光顕微鏡)観察により決定した。

(4) 屈折率の測定

アッペル屈折計(アタゴ(株)製Type-4)により屈折率を測定した。

(5) 偏光解析

(株)浜尻光学工業製エリブソメーターDVA-36VWLDを用いて行った。

(6) 膜厚測定

(27)

特開平10-332933

51

光学異方性フィルム(A)の膜厚測定には、SLOAN製SURFACE TEXTURE ANALYSIS SYSTEM DekTak 3030STを用いた。また、干渉波測定(日本分光(株)製 紫外・可視・近赤外分光光度計V-570)と屈折率のデータから膜厚を求める方法も併用した。負の異方性を示す層

(B)の膜厚測定には、デジタルマイクロメーター(ソニー(株)製  $\mu$ -mate (M-30))を用いた。

【0178】参考例1

負の異方性を示す層(B)の判定 日本ゼオン製のゼオネックス280(フィルム)の光学パラメーターを測定した。まず、アッペルン計を用いて屈折率を測定したところ1.53という値を得た。また、実膜厚をデジタルマイクロメーターで測定したところ、膜厚dは80  $\mu$ mであった。

【0179】またクロスニコルに配置した偏光板間にフィルムを挟持し、該フィルムの消光位を測定したところ、その面内の主屈折率の方向はフィルムのMD方向とTD方向に存在した。

【0180】次いで図3、図4に示した光学測定系を用いて、該フィルムを面内の主屈折率方向に傾けていき、リターデーション値を測定した。測定した結果より、計算にて該フィルムにおける屈折率楕円体の3つの主屈折率および厚さ方向リターデーション $\Delta n z$ を求めた。その結果、正面リターデーション $\Delta n d$ は7nm、厚さ方向リターデーション $\Delta n d z$ は50nmであった。

【0181】以上の結果より、ゼオネックス280は、負の異方性を持つフィルムであり、そのもっとも小さい主屈折率は、厚み方向にあることが判明した。以上の結果より、ゼオネックス280は、負の異方性を示す層(B)として用いることができることが判明した。

【0182】参考例2

(配向膜の作成) 参考例1で負の異方性を示す層として用いることができることが判明したゼオネックス280上に、バーコーターを用いて長鎖アルキル変性ポリビニルアルコール(クラレ製 MP203)を塗布した。次いで、温風乾燥させた後ラビング処理を行って配向膜を形成した。この際ゼオネックス280の面内のもっとも大きい主屈折率を示す方向とラビング処理を行う方向を一致させた。

【0183】参考例3

(液晶性高分子の合成と無配向処理基板上でのホメオトロピック配向の確認) 4-n-ヘプチル安息香酸10mmol、テラフタル酸95mmol、メチルヒドロキノンジアセテート50mmol、カテコールジアセテート50mmol、および酢酸ナトリウム100mgを用いて窒素雰囲気下、270℃で12時間重合を行った。次に得られた反応生成物をテトラクロロエタンに溶解したのち、メタノールで再沈殿を行って精製し、液晶性ポリエステル(式(1))22.0gを得た。この液晶性ポ

52

リエステルの対数粘度は0.15、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は240℃、ガラス転移点は75℃であった。

【0184】この液晶性ポリエステルを用いて、10wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4重量比)溶液を調製した。この溶液を、ソーダガラス板上に、バーコート法により塗布し、溶媒を除去した。次いで、190℃で30分間熱処理した後、室温下で冷却・固定化した。その結果、膜厚15  $\mu$ mの均一に配向した液晶性フィルムを得た。コンスコープ観察したところ高分子液晶は正の一軸性構造を持つことがわかり、このポリマーがホメオトロピック配向性を持つことがわかった。

【0185】実施例1

(光学異方性フィルム(A)および光学異方素子の製造) 参考例3で得られた液晶性ポリエステルの8wt%テトラクロロエタン溶液を調製した。次いで、参考例2で作成した配向膜を形成した負の異方性を示す層(ゼオネックス280)上に、スピンコート法により塗布した。次いで溶媒を除去した後、190℃で20分間熱処理した。熱処理後、空冷し、固定化した。その結果、ゼオネックス280上に配向膜を介して液晶性ポリエステルからなるフィルムを得た。得られた該フィルムは、透明で配向欠陥はなく、均一な膜厚(1.55  $\mu$ m)を有していた。

【0186】次いで図3、図4に示した光学測定系を用いて、該フィルムを基板のラビング方向に傾けていき、リターデーション値を測定した。なおこの測定の結果は、基板として用いたゼオネックス280のリターデーション値も含んだ値であるため、測定で求められたリターデーション値からあらかじめ同様の方法で測定しておいたゼオネックス280単体の測定値をひいて該フィルム単体のリターデーション値を求めた。その結果、図5のような左右非対称かつリターデーション値が0になる角度がない結果が得られた。この結果から、液晶性ポリエステルからなるフィルムの配向構造は、液晶のダイレクターが基板に対して傾いており、均一チルト配向(ダイレクターと基板表面のない角が膜厚方向で一定な配向状態)ではないことが分かった。また該フィルムについて以下に記した種々の光学測定の結果、光学異方性フィルム(A)として用いることができることが判明した。以上の工程により、負の異方性を示す層(ゼオネックス280)上に、配向膜を介して光学異方性フィルムが形成された光学異方素子を作成した。

(ネマチックハイブリッド配向層のチルト角の制御) 液晶性ポリエステルからなるフィルムを5枚に切り分け、それぞれ一定時間クロロホルムを3wt%含むメタノール溶液に浸漬し、液晶層上面より溶出させた。浸漬時間を15秒、30秒、1分、2分、5分とした場合に、溶出せずに残った液晶層の膜厚は、それぞれ1.35  $\mu$ m

(28)

特開平10-332933

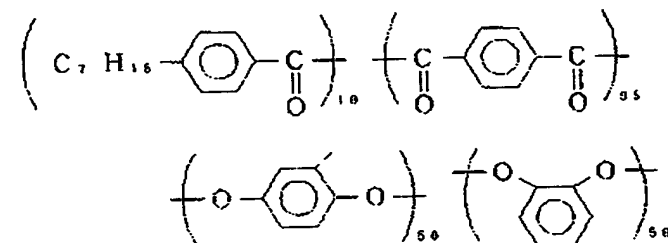
54

53  
m. 1. 10  $\mu\text{m}$ , 0. 88  $\mu\text{m}$ , 0. 56  $\mu\text{m}$ , 0. 37  $\mu\text{m}$ であった。図3、図4の光学系を用いて $\theta=0$ 度の場合のリターデーション値（正面リターデーション値）を測定し、図6の膜厚とリターデーション値の関係を求めた。図6から分かるように膜厚とリターデーション値は直線関係ではなく、このことから均一チルト配向ではないことが分かった。図中の点線は均一チルト配向したフィルムにおいて観測される直線である。

\*【0187】（ネマチックハイブリッド配向層の液晶性高分子の屈折率および配向ダイレクター方向の測定）次に、式（1）の液晶性ポリエステルをラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス基板（屈折率は1. 84）上に、上記と同様な方法を用いて配向・固定化し、フィルム1' を作製した。

【0188】

【化44】



（式中の数字は各構成単位のもル組成比を示す）

【0189】該フィルム1' を用いて屈折率測定を行った。屈折計のプリズム面にガラス基板が接するように置き、フィルム1' の基板界面側が空気界面側より下になるように配置した。この場合、フィルム面内の屈折率には異方性が有り、ラビング方向に垂直な面内の屈折率は1. 55、平行な面内の屈折率は1. 70であり、膜厚方向の屈折率は試料の方向によらず1. 55で一定であった。このことから、ガラス基板側では液晶性ポリエステルを構成する棒状の液晶分子が基板に対して平行に平面配向していることが分かった。次に屈折率計のプリズム面にフィルム1' の空気界面側が接するように配置した。この場合、面内の屈折率には異方性がなく、屈折率は1. 55で一定で、膜厚方向の屈折率は試料の方向によらず1. 70で一定であった。このことから、空気界面側では液晶性ポリエステルを構成する棒状の液晶分子が基板平面に対して垂直に配向していることが分かった。

【0190】以上のことより、液晶性ポリエステル

（1）から形成されたフィルムがネマチックハイブリッド配向構造を形成していることが判明した。またラビングによる基板界面の規制力および空気界面の規制力により、図7に示したようにネマチックハイブリッド配向を形成していることが判明した。

【0191】次に、基板界面でのダイレクターとフィルム平面との成す角度をより正確に求めるため、以下の操作を行った。上記のラビングポリイミド膜を有する高屈折ガラス基板上に形成されたフィルム1' の上に、もう一枚ラビングポリイミド膜を有するガラス基板をかぶせ密着させた。すなわちフィルム1' を2枚のラビングポ

リイミド膜で挟んだ構成にした。この時、上下のラビング膜のラビング方向が互いの180度になるように配置した。この状態で190℃で30分間熱処理した。こうして得られた試料フィルムについて屈折率測定および偏光解析を行った。屈折率測定の結果、該試料フィルムの上下に関して同じ値が得られ、該試料フィルム面内の屈折率は、ラビング方向に垂直な面内では1. 55、平行な面内では1. 70、試料フィルムの膜厚方向では1. 55であった。

【0192】この結果から基板の界面付近では、試料フィルムの上下ともにダイレクターが基板平面に対して略平行であることが分かった。さらに偏光解析の結果、屈折率構造はほぼ正の一軸性であることが分かった。次いで、クリスタルローテーション法に基づき詳細な解析を行った。その結果、基板界面付近では、わずかにダイレクターの傾きがあり、基板平面とダイレクターのなす角度は約3度であった。また、ダイレクターの傾く向きはラビング方向と一致していた。

【0193】以上のことより、基板界面におけるダイレクターと基板平面との成す角度は、液晶性ポリエステルと配向基板界面の相互作用によってほぼ決まると考えると、前述の一枚の配向基板上に形成された液晶性ポリエステルからなるフィルムのネマチックハイブリッド配向における基板界面での該ダイレクターと基板平面との成す角度は3度であると推定される。

【0194】実施例2

実施例1と同様の方法により式（2）の液晶性ポリエステルを合成した。該液晶性ポリエステルの対数粘度は、0. 12、液晶相としてコレステリック相をもち、ガラ

(29)

特開平10-332933

56

55

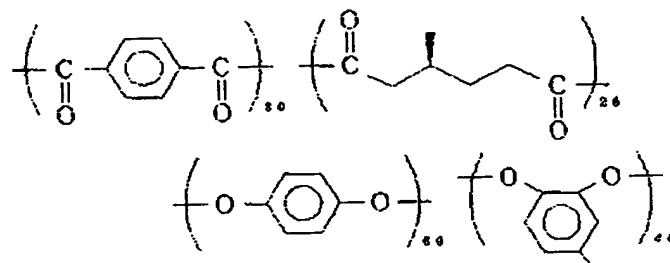
ス転移点は75℃であった。

【0195】

\*【化45】

\*

(式2)



(式中の数字は各構成単位のマール組成比を示す)

【0196】該ポリエステル8wt%のテトラクロロエタン溶液を調製した。溶液をラビング処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上にスピンコート法で塗布し、乾燥し、180℃で30分熱処理したのち、冷却し固定化した。

【0197】このようにして得られたコレステリック液晶性フィルムは、可視光域で透明で、斜めから見たときわずかに赤みがかって見えた。アッペ屈折計を用いて屈折率を測定して面内方向で1.67、膜厚方向で1.52という値を得た。このことから、得られたフィルムが負の異方性を示す層(B)としての性質を有することが※

(式3)

※判明した。

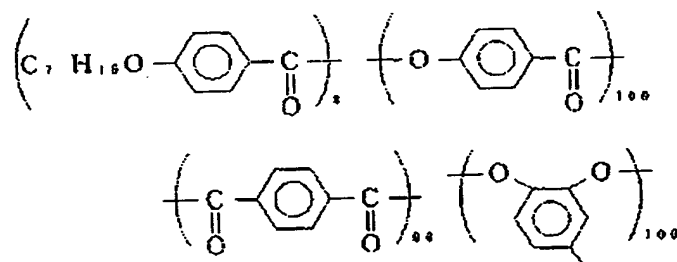
【0198】次いで該フィルムを実施例1で作成した光学異方素子の光学異方性フィルム(A)面側に、巴川製紙所製ノンキャリアー粘着剤を介して貼り合わせ光学異方素子を作成した。

【0199】実施例3

実施例1と同様の方法により式(3)の液晶性ポリエステルを合成した。

【0200】

【化46】



(式中の数字は各構成単位のマール組成比を示す)

【0201】該液晶性ポリエステルの対数粘度は、0.16。液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は220℃、ガラス転移点は100℃であった。実施例1と同様の配向性試験を行った結果、この液晶性ポリエステルがホメオトロピック配向性を示す正の一軸性であることが判明した。

【0202】該ポリエステルの7wt%のクロロホルム溶液を調製した。該溶液をラビング処理したポリエチレンテレフタレートフィルム上にスピンコート法で塗布

し、乾燥し、250℃で30分熱処理したのち、冷却し固定化した。得られたフィルムは、実施例1と同様な光学測定の結果、均一なネマチックハイブリッド配向構造を有していることが判明した。

【0203】次いで、得られたフィルムの表面に、バーコーターを使用して市販のエポキシ系紫外線硬化型樹脂を2μmに塗布した。次に塗布面にフジタック(富士写真フィルム製 トリアセチルセルロースフィルム)を卓上ラミネーターを使用して貼り合わせたのち、所定量の

(30)

特開平10-332933

57

紫外線を照射して接着剤を硬化させて貼り合わせた。このときトリアセチルセルロースの面内のもっとも大きい主屈折率の方向と該フィルムのチルト方向（液晶性ポリエステルからなるフィルムを形成したときに基板に施したラビング方向）とを略平行とした。次にポリエチレンテレフタレートフィルムと液晶性ポリエステルから成るフィルムとの界面にて、ロールを用いてポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離、除去し、該ポリエステルフィルムをフジタック上に転写させた。さらに転写されたポリエステルフィルムの空気に接した面側に、粘着剤

【0204】以上のようにして、ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶性ポリエステルからなるフィルム（光学異方性フィルム（A））の両側にフジタック（負の異方性を示す層（B））を配置した光学異方素子を作成した。

【0205】作成した光学異方素子は、透明で配向欠陥はなく均一で、光学異方性フィルム（A）の膜厚は0.40  $\mu\text{m}$ 、膜厚方向の平均チルト角は45度であった。また、負の異方性を示す層（B）として用いたフジタ

58

ックは、膜厚 $d=80\text{ }\mu\text{m}$ 、正面リターデーション $\Delta n d=5\text{ nm}$ 、厚み方向リターデーション $\Delta n d z=50\text{ nm}$ であった。

【0206】この光学異方素子を用いて、図8に示したような配置で液晶表示装置を作成した。なお、光学異方素子は、該光学異方性素子を構成する光学異方性フィルムのポリエチレンテレフタレートフィルムが接していた面を、駆動用液晶セルに最も近接するように該液晶セルの上下に各1枚ずつ配置した。使用したTN型駆動用液晶セルは、液晶材料としてZLI-4792を用い、セルパラメータはセルギャップ4.8  $\mu\text{m}$ 、ねじれ角90度（左ねじれ）、プレチルト角4度である。液晶セルに対して、300Hzの矩形波で電圧を印加した。白表示0V、黒表示6Vの透過率の比（白表示）／（黒表示）をコントラスト比として、全方位からのコントラスト比測定を浜松ホトニクス（株）製FFP光学系DVS-3000を用いて行い、等コントラスト曲線を描いた。その結果を図9に示す。

【0207】実施例4

20 実施例1と同様の方法により式（4）、式（5）の液晶性ポリエステルの合成した。

【0208】

【化47】



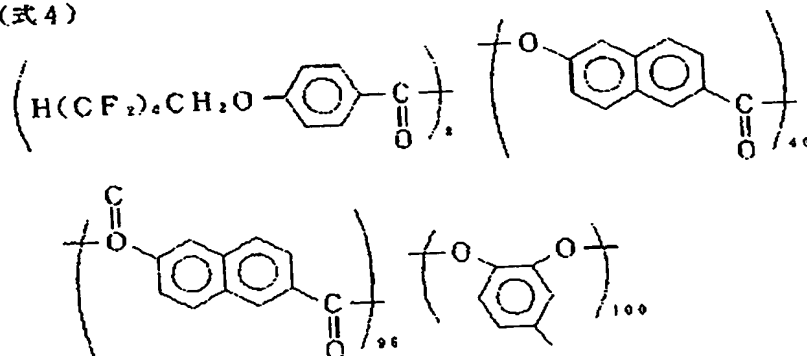
特開平10-332933

(31)

60

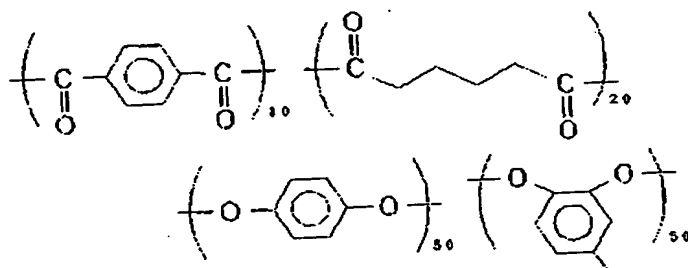
59

(式4)



(式中の数字は各構成単位のスル組成比を示す)

(式5)



(式中の数字は各構成単位のスル組成比を示す)

【0209】式(4)の液晶性ポリエステル対数粘度は0.10、液晶相としてネマチック相をもち等方相-液晶相転移温度は180℃であった。実施例1と同様の配向性試験を行った結果、式(4)の液晶性ポリエステルが、ホメオトロピック配向性を示し、光学的に正の一軸性であることが分かった。

【0210】式(5)の液晶性ポリエステル対数粘度は0.18、液晶相としてネマチック相をもち、等方相-液晶相転移温度は300℃以上であった。該液晶ポリエステル10wt%のフェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4重量比)溶液を調整し、各種配向性試験用基板上に、スクリーン印刷法により塗布したのち乾燥し、230℃で10分間熱処理を行った。基板として、ソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムを用いたが、いずれの基板上でも液晶相の偏光顕微鏡観察によりシェリー

レン組織がみられ、この液晶性ポリエステルがホモジニアス配向性であることがわかった。

【0211】式(4)、式(5)の液晶性ポリエステルを50:50の重量比で含有する組成物の8wt%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を調製した。ラビング処理した幅40cmのポリフェニレンサルファイドフィルム上にダイコート法により長さ10mにわたって塗布し、120℃の熱風で乾燥したのち、220℃で10分間熱処理を行い冷却、固定化した。得られたフィルムは、実施例1と同様の光学測定の結果、均一なネマチックハイブリッド配向構造を有していること、および光学異方性フィルム(A)としての特性を有することが判明した。

【0212】次いで該フィルムの表面に、バーコート器を使用して市販のエポキシ系紫外線硬化型樹脂を2μmに塗布した。次に塗布面に、再剥離可能な基板として易接着処理タイプのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ製 G2Z-PET)の易接着処理面側を卓上ラ

特開平10-332933

62

(32)

61

ミネーターを使用して貼り合わせたのち、所定量の紫外線を照射して接着剤を硬化し、貼り付けた。次にこれを水中に1時間浸漬した後、水中でポリフェニレンサルファイドフィルムと液晶性ポリエステルからなるフィルム（光学異方性フィルム（A））との界面にてポリフェニレンサルファイドフィルムを剥離・除去した。

【0213】水分を十分に乾燥した後、転写された光学異方性フィルム（A）の空気界面側（ポリフェニレンサルファイドフィルムが接していた面）に、粘着剤を介してフジタックを貼り合わせた。この時、光学異方性フィルム（A）のチルト方向（ポリフェニレンサルファイドフィルムに施したラビング方向）とフジタックの面内のもっとも大きい主屈折率の方向とが略平行になるように貼り合わせた。

【0214】フジタックとの貼合後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを硬化エポキシ樹脂層との界面で剥離・除去した。なお、液晶性ポリエステルからなるフィルム（光学異方性フィルム（A））に残った硬化エポキシ樹脂層はそのまま保護層として利用した。以上のようにして、光学異方素子を作成した。

【0215】該光学異方素子の液晶性ポリエステルからなるフィルムの膜厚は0.62μm、膜厚方向の平均チルト角は37度であった。

【0216】該光学異方素子を、Sony製液晶カラーテレビXTL-610の偏光板を剥がし、フジタックフィルム面を駆動用液晶セルに最も近接するように、該液晶セルの上下に各1枚ずつ貼り合わせた。次いで、偏光\*

\*板を上下1枚ずつ該光学異方素子の保護層側に貼り合わせた。各光学素子の軸配置は図8の通りである。実施例3と同様な方法により全方位でのコントラスト比を測定した。その結果を図10に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）のチルト方向の概念図。

【図2】駆動用液晶セルのプレチルト方向の概念図。

【図3】本発明の光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）のチルト角測定に用いた光学測定系の配置図。

【図4】本発明の光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）のチルト角測定に用いた光学測定系の試料および偏光板の軸方位の関係図。

【図5】実施例1において、基板のラビング方向に沿って傾けて測定した見かけのリターデーション値と試料の傾き角の関係図。

【図6】実施例1において、光学異方性フィルム（A）の浸漬後の膜厚と試料の正面での見かけのリターデーション値の測定結果。

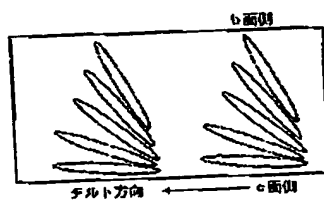
【図7】本発明の光学異方素子を構成する光学異方性フィルム（A）の配向構造の概念図。

【図8】実施例3、4における各光学素子の軸配置。

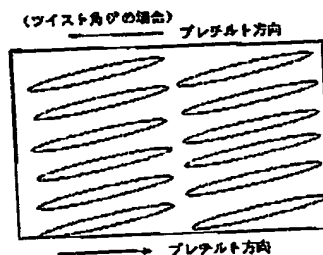
【図9】実施例3の等コントラスト曲線（80°視野）。

【図10】実施例4の等コントラスト曲線（80°視野）。

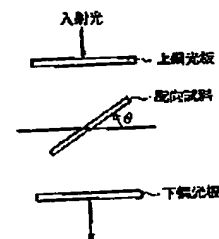
【図1】



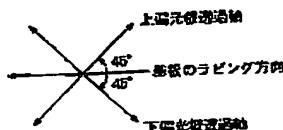
【図2】



【図3】



【図4】

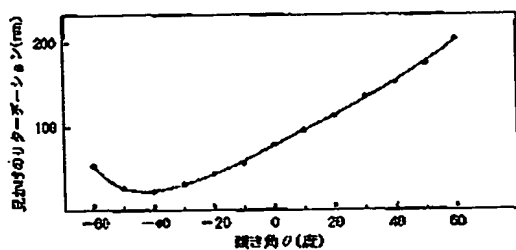


【図7】

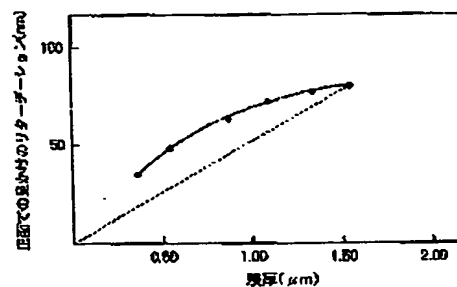


特開平10-332933

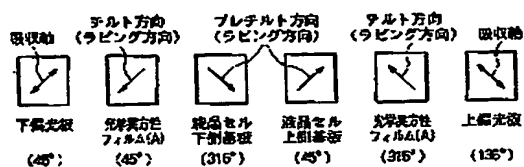
【図5】



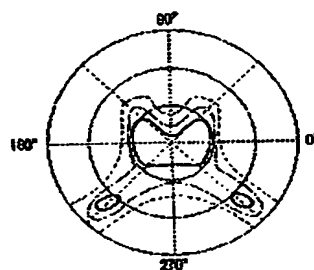
【図6】



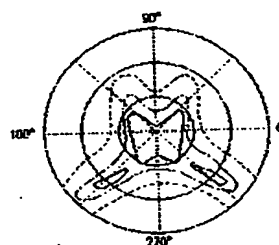
【図8】



【図10】



コントラスト 20 ---  
 コントラスト 50 ---  
 コントラスト 100 ---



コントラスト 20 ---  
 コントラスト 50 ---  
 コントラスト 100 ---

フロントページの続き

(72)発明者 上垣 忠広  
 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石  
 油株式会社中央技術研究所内